

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067942
 (43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.CI.

C08L101/00
 C08K 5/07
 C08K 5/3492
 C08L 59/00
 // C08G 12/30

(21)Application number : 09-120147

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1997

(72)Inventor : OKA MIKIO
 YOKOTA YASUSADA
 ARIYASU HIDEYUKI
 NAGAHARA HAJIME

(30)Priority

Priority number : 08129280 Priority date : 26.04.1996 Priority country : JP

(54) ADDITIVE FOR THERMOPLASTIC RESINS AND ITS RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an additive for thermoplastic resins that can improve processability of thermoplastic resin compositions and surface appearance of formed products and provide resin composition containing the additive.

SOLUTION: This additive for thermoplastic resins comprises at least one of triazine derivatives each molecule of which has at least one nitrogen-containing functional group capable of reacting with formaldehyde, and a formaldehyde generator selected from paraformaldehyde and a aqueous formalin solution. Further, the thermoplastic resin composition is obtained by melting and kneading this additive together with a molten thermoplastic resin directly or after mixing with the resin in solid condition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
 of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

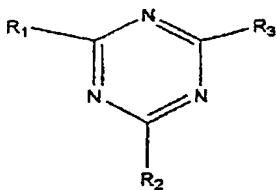
[Claim(s)]

[Claim 1] At least one sort and paraformaldehyde of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen-containing functional group which can react in 1 molecule, the additive for thermoplastics which is mixture with the formaldehyde generating object chosen from formalin aqueous solution.

[Claim 2] At least one sort of a triazine derivative which has formaldehyde and the nitrogen-containing functional group which can react. The following general formula (A), The compound which serves as the compound and general formula (C) which turn into (B), (C), (D), and a general formula (A) from (E) from (E), The additive for thermoplastics according to claim 1 which is at least one sort chosen from the amino permutation triazine compound expressed with the compound which serves as a general formula (D) from (E) and a general formula (F), (G), and (H).

General formula (A)

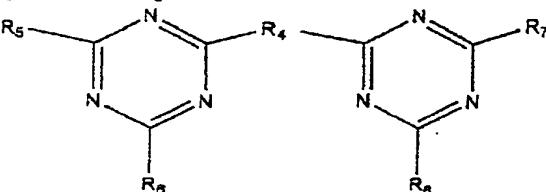
[Formula 1]



(R1, R2, and R3 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (B)

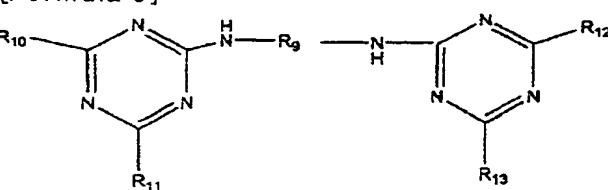
[Formula 2]



(R4 is the hydrocarbon of carbon numbers 1–10 among a formula.) R5, R6, and R7 And R8 Meaning a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (C)

[Formula 3]

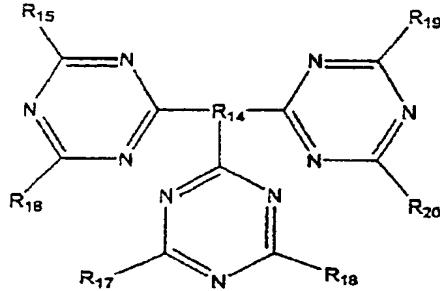


(R9 is the hydrocarbon of carbon numbers 1–10 among a formula.) R10, R11, R12, and R13 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the

permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (D)

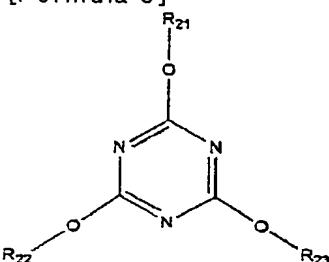
[Formula 4]



(The inside of a formula and R14 are the hydrocarbon of carbon numbers 1–10.) R15, R16, R17, R18, R19, and R20 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (E)

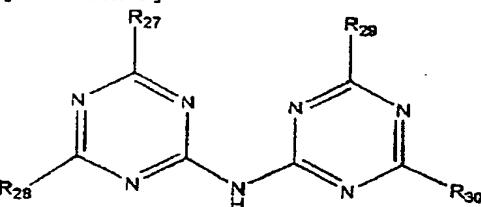
[Formula 5]



(R21–R23 mean the aliphatic series of carbon numbers 1–20, an alicycle group, an aromatic hydrocarbon radical, and the amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (F)

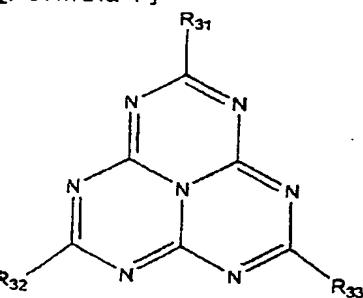
[Formula 6]



(R27, R28, R29, and R30 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (G)

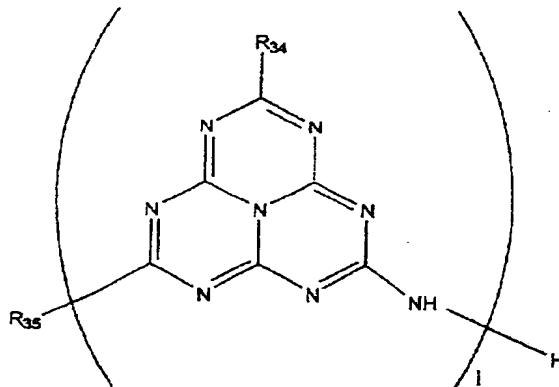
[Formula 7]



R31, R32, and R33 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (H)

General formula (H)
[Formula 8]



(R34 and R35 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.) Mixture of I=1-3

[Claim 3] The additive for thermoplastics according to claim 1 whose triazine derivative is at least one or more sorts of guanamine, a melamine, benzoguanamine, and acetoguanamine.

[Claim 4] The additive for thermoplastics according to claim 1 which mixed and obtained the mixing time of a triazine derivative and a formaldehyde generating object in 5 or less minutes.

[Claim 5] The additive for thermoplastics according to claim 1 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen-containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative are 1:30-30:1.

[Claim 6] The additive for thermoplastics according to claim 4 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen-containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative are 1:30-30:1.

[Claim 7] The thermoplastics constituent which obtained in 180 or less seconds by performing melting kneading to the thermoplastics of the mixture which it is the thermoplastics constituent which comes to contain thermoplastics and the additive for thermoplastics according to claim 4, the additive for thermoplastics is contained to thermoplastics 100 heavy lift so that the whole quantity of a triazine derivative may serve as 0.005-30 weight section, and consists of this triazine derivative and a formaldehyde generating object.

[Claim 8] The thermoplastics constituent according to claim 7 which added to the fused thermoplastics, or added and carried out melting kneading and obtained the additive for thermoplastics to solid-state-like thermoplastics.

[Claim 9] The thermoplastics constituent according to claim 7 which this triazine derivative comes to distribute with the mean particle diameter of 1 micrometer or less.

[Claim 10] The thermoplastics constituent according to claim 7 this whose thermoplastics is at least one or more sorts of an olefin system polymer, ABS plastics, polyphenylene ether resin, polyacetal resin, polycarbonate resin, polyamide resin, polyester resin, and a styrene system polymer.

[Claim 11] The thermoplastics constituent according to claim 7 this whose thermoplastics is polyacetal resin.

[Claim 12] The thermoplastics constituent according to claim 7 whose mole ratios of the formaldehyde generated from the nitrogen-containing functional group and HORUARUDEHIDO generating object of a triazine derivative of the additive for thermoplastics are 1:30-30:1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the additive for thermoplastics and its resin constituent for improving the surface appearance nature and fabrication nature of a thermoplastics cast. This thermoplastics constituent is offered as a suitable molding material for autoparts, the electrical and electric equipment and electronic equipment components, industrial components, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is well-known to add a triazine derivative to thermoplastics. For example, it is indicated by JP,40-21148,B in order to give the heat-resistant stability of polyacetal resin. However, by this approach, although the short-term heatproof stability of polyacetal resin can be given, long-term heat-resistant stability is not improvable. The cause is because distributed mean particle diameter of a triazine derivative cannot be distributed to the homogeneity 0.2 micrometers or less which this application says. On the other hand, it is indicated by JP,55-35421,B in order to improve fire retardancy. However, it spoils [since there are many additions of a triazine derivative, carry out bleeding to a mold-goods front face, and] surface appearance nature remarkably and is not desirable although the fire retardancy of polyacetal resin is improvable by this approach.

[0003] Moreover, in JP,2-80416,A, the constituent which heats the polyoxymethylene rough copolymer and melamine which are not performing end stabilizing treatment at the temperature of 170-250 degrees C, and might be kneaded is added to a polyoxymethylene copolymer, and the polyoxymethylene copolymer constituent which improved fabrication nature, bleeding nature, and thermal stability is proposed. However, by this approach, melting kneading with a triazine derivative is long duration needed, and a problem is in productivity at eye backlash use for the formaldehyde generating object the oxy-methylene rough copolymer which has not carried out end stabilization.

[0004] In JP,52-33943,A, the polyoxymethylene molding material which comes to contain 0.001 - 30 % of the weight is indicated in the melamine-formaldehyde polycondensation object. In this invention, JP,52-33943,A differs substantially using the mixture of a triazine derivative and a formaldehyde generating object.

[0005] Moreover, it is indicated that JP,57-102943,A also adds the initial polycondensation object of a triazine derivative and formaldehyde to polyacetal resin, and improves heat-resistant stability and MD-proof nature. However, by this approach, although heat-resistant stability and MD-proof nature are improved, unevenness occurs on a mold-goods front face, and they spoil the front-face nature of mold goods remarkably. With polyamide resin, it is proposed by JP,47-1714,B and JP,47-41745,B, respectively in order to give fire retardancy. However, in order to add a lot of triazine derivatives by this approach, a triazine derivative spoils [carry out bleeding and] the surface appearance nature of mold goods and is not desirable on the surface of mold goods.

[0006] Although it is proposed by JP,61-291643,A and JP,4-226561,A, respectively in order for ABS plastics to give fire retardancy similarly, a triazine derivative carries out bleeding and is not desirable on the surface of mold goods like polyacetal resin and polyamide resin. By polyphenylene ether resin, it is proposed by JP,52-41667,A. However, by this approach, when continuous molding is carried out, a triazine derivative deposits on a metal mold front face, and it spoils remarkably on it at mold-proof deposit nature.

[0007] Although it is proposed by JP,60-33850,B and JP,3-281652,A in order for polyester resin to give fire retardancy similarly, a triazine derivative carries out bleeding and is not desirable on the surface of mold goods like polyacetal resin and polyamide resin. It is proposed that olefin system resin and styrene resin add a triazine derivative for the purpose of fire-resistant grant similarly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By these well-known approaches, it cannot have in coincidence the

appearance nature and fabrication nature of a cast with it which are made into the purpose of this invention. That is, since thermoplastics and a triazine derivative are deficient in compatibility, if it is difficult for them in thermoplastics to carry out homogeneity distribution of the triazine derivative and they leave the thermoplastics constituent cast which added the triazine derivative for a long period of time, this triazine derivative will carry out bleeding of them to a cast front face, and they will fall the surface appearance nature of a cast to it remarkably. Moreover, if continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out, a triazine derivative will adhere to a metal mold front face (mold deposit), and the work environment at the time of thermoplastics constituent molding will be fallen remarkably. This invention offers the additive for thermoplastics which can improve the surface appearance nature and fabrication nature of a cast to coincidence, and the thermoplastics constituent excellent in the fabrication nature of a thermoplastics constituent, and the surface appearance nature of a cast.

[0009]

[Means for Solving the Problem] At least one sort of a triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen-containing functional group which can react in 1 molecule as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem, To thermoplastics this additive for thermoplastics by carrying out melting kneading, using the mixture which consists of a formaldehyde generating object chosen from a paraformaldehyde and formalin aqueous solution as an additive for thermoplastics It finds out that the thermoplastics constituent excellent in the fabrication nature of a thermoplastics constituent and the appearance nature of a cast is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention is a thermoplastics constituent thermoplastics comes to carry out melting mixing of the additive for thermoplastics which is the mixture which consists of at least one sort and the above-mentioned formaldehyde generating object of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen-containing functional group which can react in 1 molecule, and this additive for thermoplastics.

[0010] This invention is further explained to a detail. The additive for thermoplastics of this invention means the thing with which the triazine derivative particle and the formaldehyde generating object particle are mixed by homogeneity, the thing which exists in the condition that the formaldehyde generating object particle has adhered to the triazine derivative particle front face, or the thing which exists in the condition that the triazine derivative particle has adhered to the formaldehyde generating object particle front face. The methods of obtaining this additive for thermoplastics differ, respectively by the case where it exists in the state of the case where a formaldehyde generating object exists in the state of fine particles, and a water solution.

[0011] When formaldehyde generating objects are fine particles, it can obtain by mechanical mixing. The mixers at this time are the Henschel mixer, a tumbler mixer, a Banbury mixer mixer, a kneader mixer, etc. This invention is not limited to these mixers and should just exist in the condition that the triazine derivative particle has adhered to the thing with which the triazine derivative particle and the formaldehyde generating object particle are substantially mixed by homogeneity, the thing which exists in the condition that the formaldehyde generating object particle has adhered to the triazine derivative particle front face, or the formaldehyde generating object particle front face.

[0012] On the other hand, when a formaldehyde generating object exists in the state of a water solution, it can also obtain by adding a triazine derivative in this water solution, and mixing to homogeneity. The additive for thermoplastics is obtained by removing moisture by spray drying etc. in this mixed water solution. The mixing time at this time is 3 or less minutes preferably 5 or less minutes. 60 degrees C or less of mixed temperature are 50 degrees C or less preferably. Moreover, pH of the mixed liquor of a triazine derivative and formalin aqueous solution has desirable alkalescence.

[0013] The melting kneading approach of the additive for thermoplastics which consists of mixture of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is performed using melting kneading machines, such as an extruder. After making homogeneity mix a triazine derivative and a formaldehyde generating object with mixers, such as Henschel, it can add to thermoplastics, melting kneading can be carried out with melting kneading machines, such as an extruder, and, specifically, it can obtain by pelletizing. The screw type at this time may be one shaft, or may be biaxial, and should just be an approach by which the additive for thermoplastics is substantially distributed by homogeneity in thermoplastics. The melting mixing time at this time has 180 or less desirable seconds.

[0014] It spoils [a crevice (crater) is made on a mold-goods front face, and] the appearance nature on the front face of mold goods and is not desirable, if a triazine derivative and formaldehyde react that the melting mixing time of the additive for thermoplastics and thermoplastics which consist of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is time amount longer than 180 seconds, a high molecular weight object is made and this high molecular weight object remains into thermoplastics constituent mold goods. What is necessary is

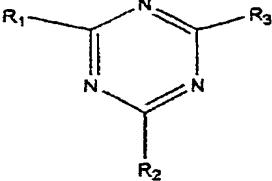
for the range of the melting kneading temperature of the additive for thermoplastics and thermoplastics to be 130 degrees C – 330 degrees C, and just to choose it suitably with the thermoplastics used at this time.

[0015] The triazine derivative used for this invention is a triazine derivative which has the nitrogen-containing functional group expressed with the compound which serves as the following general formula (A), (B), (C), (D), and a general formula (A) from (E), the compound which serves as a general formula (C) from (E), the compound which serves as a general formula (D) from (E) a general formula (F), (G), and (H)

General formula (A)

[0016]

[Formula 9]

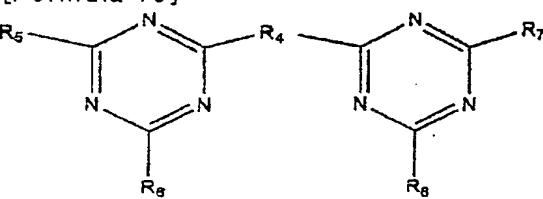


(R₁, R₂, and R₃ mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (B)

[0017]

[Formula 10]

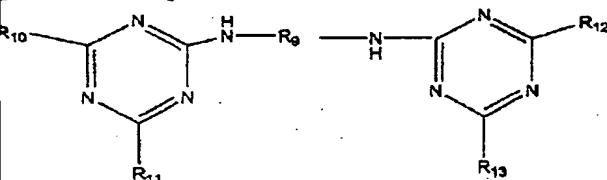


(R₄ is the hydrocarbon of carbon numbers 1–10 among a formula.) R₅, R₆, and R₇ And R₈ Meaning a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (C)

[0018]

[Formula 11]

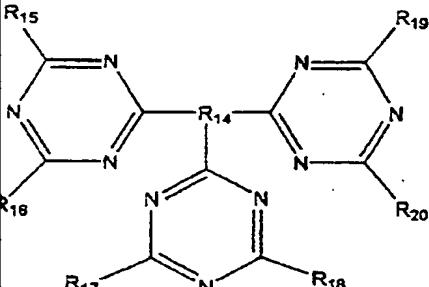


(R₉ is the hydrocarbon of carbon numbers 1–10 among a formula.) R₁₀, R₁₁, R₁₂, and R₁₃ mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.

General formula (D)

[0019]

[Formula 12]

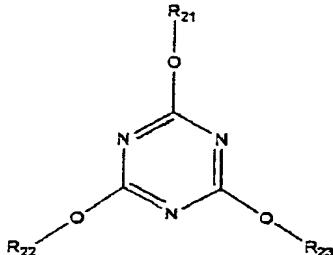


(The inside of a formula and R14 are the hydrocarbon of carbon numbers 1–10. R15, R16, R17, R18, R19, and R20 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (E)

[0020]

[Formula 13]

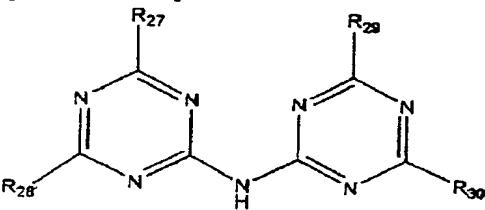


(R21–R23 mean the aliphatic series of carbon numbers 1–20, an alicycle group, an aromatic hydrocarbon radical, and the amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (F)

[0021]

[Formula 14]

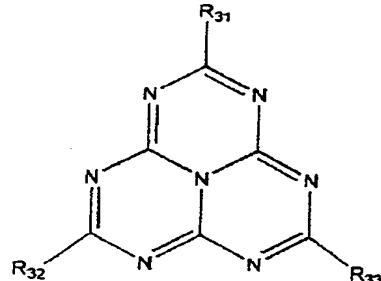


(R27, R28, R29, and R30 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (G)

[0022]

[Formula 15]

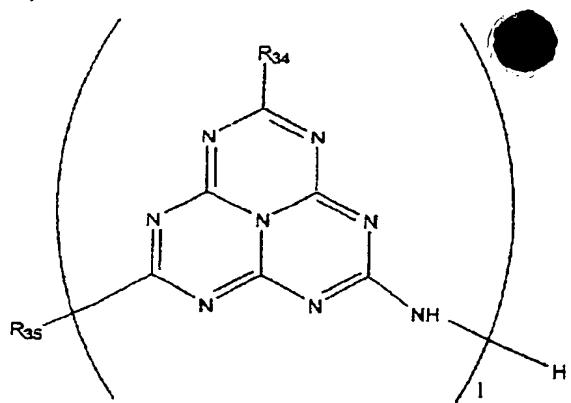


(R31, R32, and R33 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.)

General formula (H)

[0023]

[Formula 16]



(R34 and R35 mean a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group, the amino group, or the permutation amino group among a formula, and at least one of them is an amino group or a permutation amino group.) Mixture of I=1-3.

[0024] If the triazine derivative which has the above-mentioned nitrogen-containing functional group is illustrated concretely The guanamine and the melamine which are shown by the general formula (A), N-butyl melamine, N-phenyl melamine, N, and N-diphenyl melamine, N, and N-diaryl melamine, N, N', an N"-triphenyl melamine, benzoguanamine, acetoguanamine, 2, 4-diamino-6-butyl-sym-triazine, AMERIN, 2, 4-diamino-6-benzyloxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-butoxy-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-cyclohexyl-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-chloro-sym-triazine, 2, 4-diamino-6-mercaptop-sym-triazine, 2, 4-diauxy 6-amino-sym-triazine, 2-oxy-4, 6-diamino-sym-triazine, [0025] The 1 and 1-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) methane shown by the general formula (B), 1, 2-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) ethane [an another name (SAKUSHINO guanamine)], 1, 3-screw-(3 5)-Diamino-2, 4, 6-thoriadiny propane, 1, 4-screw-(3, 5-diamino-2, 4, 6-thoriadiny) butane, [0026] The methylene-ized melamine, ethylene dimelamine which are shown by the general formula (C), TORIGUANAMIN shown by the general formula (D), the melamine SHIANU rate which serves as a general formula (A) from (E), The ethylene dimelamine SHIANU rate which serves as a general formula (C) from (E), The TORIGUANAMINSHIA nurate which serves as a general formula (D) from (E), the compound whose R27-R30 which are shown by the general formula (F) are an amino group, It is the compound whose R34-R35 which are shown by the compound whose R31-R33 which are shown by the general formula (G) are an amino group, and the general formula (H) are an amino group and whose I is 1-3.

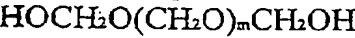
[0027] These triazine derivatives may be used by one kind, and may be used combining two or more kinds. Triazine derivatives desirable especially are guanamine, a melamine, benzoguanamine, and acetoguanamine. Especially a melamine is desirable especially. The distributed mean particle diameter of these triazine derivatives is 1 micrometer or less.

[0028] A formaldehyde generating object is at least one sort in the formaldehyde water solution made to dissolve a paraformaldehyde, formalin aqueous solution, and a paraformaldehyde in water, and the rough polymer of the polyacetal resin which has a part for an unstable end is not included. What is necessary is for a paraformaldehyde to be the polymer of the formaldehyde expressed with the following general formula (I), and to decompose easily and just to generate formaldehyde with heat, substantially.

General formula (I)

[0029]

[Formula 17]



(The inside of a formula, m=1-200)

[0030] After the manufacture approach of this paraformaldehyde carries out vacuum concentration of the formalin aqueous solution, it can be acquired by grinding. Formaldehyde of formalin aqueous solution is the water solution of 40 or less % of the weight of concentration at a room temperature. It becomes [if formaldehyde concentration becomes 40% of the weight or more, will solidify in ordinary temperature, and / mixing with a triazine derivative] difficult and is not desirable. Moreover, what the methanol contains is contained in the formalin aqueous solution of this application.

[0031] When the rough copolymer of the polyacetal resin before end stabilization is used for a formaldehyde generating object, in order to prevent the bleeding of a triazine derivative, prolonged mixing time is needed, on the other hand, since mixing time is long, the reactant of a triazine derivative and formaldehyde serves as the amount of giant molecules, and in a mold-goods front face, it becomes a crater, and appears, and the surface

appearance nature and fabrication nature of thermoplastics mold goods cannot be improved. Therefore, the rough polymer of polyacetal resin cannot be used as a formaldehyde generating object of this invention. This invention has the description in the place which is the additive for thermoplastics which can improve the surface appearance nature and fabrication nature of thermoplastics mold goods by using the formaldehyde generating object which can decompose easily and can be made to generate formaldehyde with heat.

[0032] The range of a mole ratio with the formaldehyde which generates the mixed ratio of a triazine derivative and a formaldehyde generating object from the nitrogen-containing functional group and formaldehyde generating object of a triazine derivative is 1:30-30:1. From this range, when it shifts, the thermoplastics constituent excellent in the appearance nature and fabrication nature on the front face of a cast of a thermoplastics constituent cannot be obtained. When the mole ratio of the nitrogen-containing functional group of a triazine derivative and formaldehyde is larger than 1:30, if continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out, formaldehyde will adhere to a metal mold front face, and fabrication nature will fall remarkably.

[0033] On the other hand, if a triazine derivative carries out bleeding and continuous molding of this thermoplastics constituent is carried out when the mole ratio of a triazine derivative exceeds 30 to one mol of formaldehyde, a triazine derivative will adhere to a metal mold front face, and cast front-face nature and fabrication nature will be reduced remarkably. the desirable mixing ratio of the additive for thermoplastics which consists of a triazine derivative and a formaldehyde generating object — a rate — the mole ratio of the nitrogen-containing functional group of a triazine derivative, and formaldehyde — 1:10-10:1 — it is the range of 1:5-5:1 still more preferably.

[0034] The addition of the additive for thermoplastics which consists of a triazine derivative and a formaldehyde generating object is 0.005-30 weight section as a triazine derivative to the thermoplastics 100 weight section. The thermal resistance of a thermoplastics constituent is inadequate in the addition being under the 0.005 weight section. It appears notably especially in polyacetal resin. On the other hand, when the amount exceeding 30 weight sections is added, a triazine derivative carries out bleeding to a cast front face, and invites the problem of the poor appearance on the front face of a cast of a thermoplastics constituent to it. desirable — 0.05-20 weight section — it is 0.1-10 weight section still more preferably.

[0035] The thermoplastics said by this invention is resin in which injection molding, such as an olefin system polymer, ABS plastics, polyphenylene ether, polyacetal resin, polycarbonate resin, polyamide resin, polyester resin, and a styrene system polymer, is possible. These thermoplastics is at least one or more sorts. It can use suitable for especially polyacetal resin especially. A polyolefine system polymer is high-pressure polyethylene resin, low voltage polyethylene resin, or polypropylene resin.

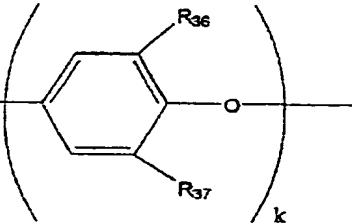
[0036] ABS plastics are the copolymerization resin which uses acrylonitrile, a butadiene, and styrene as a principal component, and those polymer blend objects, and there is a graft mold obtained by carrying out the graft copolymerization of styrene and the acrylonitrile under coexistence of the blend mold of a styrene acrylonitrile copolymer and acrylonitrile-butadiene copolymer rubber and a butadiene rubber latex, or a styrene-butadiene rubber latex. Further, such ABS plastics transpose styrene to alpha methyl styrene for [such as thermal resistance and a fluidity,] amelioration, or say what introduced into the copolymerization component the monomer in which styrene and acrylonitrile, and copolymerization are possible, for example, methyl methacrylate, and N-phenyl maleimide. What blended other resinous principles, such as a polycarbonate, may be used.

[0037] Polyphenylene ether resin is the constituent of the polyphenylene ether and polyphenylene ether which are expressed with the following general formula (J), and polystyrene resin, and the constituent of polyphenylene ether and polyamide resin.

General formula (J)

[0038]

[Formula 18]



(R36 and R37 express the alkyl group or halogen atom of carbon numbers 1-4 among a formula, respectively.) k is an integer which shows polymerization degree.

[0039] As an example expressed with this general formula (J) The Pori (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-ethyl-1, 4-phenylene) ether, The Pori (2, 6-diethyl-1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-ethyl-6-n-propyl-1, 4-phenylene) ether, The Pori (2, 6-G n-propyl-1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-methyl-6-n-butyl-1, 4-phenylene) ether, The Pori (2-ethyl-6-isopropyl-1, 4-phenylene) ether, They are the Pori (2-methyl-6-Krol-1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-hydroxyethyl-1, 4-phenylene) ether, the Pori (2-methyl-6-chloroethyl-1, 4-phenylene) ether, etc.

[0040] Moreover, the copolymer of 2 and 6-dimethylphenol and a 2, 3, and 6-trimethyl phenol is also contained in the polyphenylene ether resin of this invention. What the amine and polystyrene of low molecular weight may combine this polyphenylene ether resin with R36 and R37, and diphenquinone etc. has combined with some principal chains of polyphenylene ether resin is contained.

[0041] As a styrene system polymer mixed and used for polyphenylene ether resin, at least one sort of the copolymers and those rubber denaturation polymers of polystyrene or styrene, and other vinyl compounds are included. As styrene and at least one sort of other vinyl compounds of copolymers, they are a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene-methyl-methacrylate copolymer, a styrene-alpha-methyl-styrene copolymer, and a styrene maleic anhydride copolymer.

[0042]

[0043] Moreover, they are a rubber conversion styrene acrylonitrile copolymer and a rubber conversion styrene maleic anhydride copolymer. They are polystyrene (PS) and rubber conversion polystyrene (HIPS) preferably especially. Moreover, as polyamide resin which mixes with polyphenylene ether resin and can be used, they are nylon-4, nylon 6, nylon 6, 6, and nylon. - It is 4, 6, Nylon 12, nylon 6, and 10. Although especially the blend ratio with polyphenylene ether resin is not limited, polyphenylene ether resin chooses at 95-10 % of the weight, and a styrene system polymer and polyamide resin should just choose it suitably in 5-90% of the weight of the range.

[0044] Polycarbonate resin is an object obtained by the reaction of the alicyclic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in an aromatic series divalent phenol and intramolecular, aliphatic hydrocarbon or such mixture, and a phosgene and diphenyl carbonate. As an aromatic series divalent phenol, for example 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dibromo phenyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-screw (3-BURORO-4-HIDOROKI phenyl) propane, It is - dihydroxy diphenylsulfone, and 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethyl) propane, 4, and 4'-dihydroxy diphenyl ether, 4, and 4'4, 4'-dihydroxydiphenyl SURUFAIDO.

[0045] As alicyclic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in intramolecular For example, 2 and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dibromo cyclohexyl) propane, 2 and 2-screw (4-hydroxy-3, 5-dimethyl cyclohexyl) propane, It is - dihydroxy dicyclohexyl sulfone, and 2 and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) butane, 4, and 4'-dihydroxy dicyclohexyl ether, 4, and 4'4, 4'-dihydroxy dicyclohexyl SURUFAIDO. As aliphatic hydrocarbon which has two hydroxyl groups in intramolecular, they are 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, and 1,6-hexanediol, for example. It can obtain by the reaction with these compounds and phosgenes, or diphenyl carbonate.

[0046] Polyamide resin is a polymer which has amide association, and it is obtained by the polycondensation from organic diamine and organic dicarboxylic acid, the polycondensation of aminocaproic acid, the ring opening polymerization of a lactam, etc. A tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, meta-xylylene diamine, etc. are mentioned as an example of organic diamine. As organic dicarboxylic acid, an adipic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned. As aminocaproic acid, epsilon caprolactam, omega-RAURO lactam, etc. are mentioned as epsilon-caproic acid and 11-amino undecanoic acid, and a lactam.

[0047] Polyamide resin may be these copolymers and may be a polymer blend. Specifically, they are nylon-4, nylon 6, nylon 6, 6, and nylon. - It is the copolymer of the copolymer of 4, 6, Nylon 12, nylon 6, 10 and 6, 6-nylon, and 6-nylon, 6, 10-nylon, and 6-nylon etc.

[0048] With polyester resin, it is obtained by the condensation polymerization which uses dicarboxylic acid and diol as a principal component. As dicarboxylic acid, it is independent or this mixture of alicyclic dicarboxylic acid, such as the aliphatic series dicarboxylic acid of the carbon numbers 2-20 of an azelaic acid, a sebacic acid, an adipic acid, dodecane dicarboxylic acid, etc., a terephthalic acid, isophthalic acid, an alt.phthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, diphenyl-4, 4'-dicarboxylic acid, bibenzyl-4, aromatic series dicarboxylic acid containing 4'-dicarboxylic acid, or cyclohexane dicarboxylic acid.

[0049] As a diol component, they are the aliphatic series glycol of carbon numbers 2-20, for example, ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, a deca methylene glycol, cyclohexane JIMETARU, and the long-chain glycol of molecular weight 400-6000. As an example of representation of the polyester resin which consists of the above-mentioned dicarboxylic acid and a diol

component, it is polyethylene terephthalate.

[0050] Styrene resin contains at least one sort of the copolymers and those rubber denaturation polymers of polystyrene or styrene, and other vinyl compounds. As an example of styrene and at least one sort of other vinyl compounds of copolymers, a styrene acrylonitrile copolymer, a styrene-methyl-methacrylate copolymer, a styrene-alpha-methyl-styrene copolymer, and a styrene maleic anhydride copolymer are mentioned. Moreover, as a rubber denaturation polymer, there are rubber denaturation polystyrene (HIPS), a rubber denaturation styrene maleic anhydride copolymer, etc.

[0051] With polyacetal resin, manufactured annular oligomer, such as for example, a formaldehyde monomer, its trimer (trioxane), or a tetramer (tetra-oxane), as a raw material. The oxy-methylene homopolymer, and the above-mentioned raw material and the steric hindrance nature hindered phenolic antioxidant which consists of an oxy-methylene unit substantially Ethylene oxide added 10-500 ppm, Propylene oxide, epichlorohydrin, 1, 3-dioxolane, It is the oxy-methylene copolymer which contains the oxy-alkylene unit of the carbon numbers 2-8 manufactured from annular formals, such as a formal of 1,4-butanediol and a glycol, and a formal of diethylene glycol, 0.1 to 20% of the weight.

[0052] Moreover, a *** oxy-methylene block copolymer also includes the different-species polymer unit which includes the repeat unit of the oxy-methylene copolymer and oxy-methylene with which the chain branched 50% of the weight or more less than 50% of the weight. Although the manufacture approaches of polyacetal resin differ in a homopolymer and a copolymer, the invention in this application is not restricted at all.

[0053] To the thermoplastics constituent of this invention, at least one sort of an antioxidant, a polyamide, an alkali, a weathering (light) stabilizer, and a release agent may be added further. As an anti-oxidant, it is n-octadecyl-3-(3'5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate, n-octadecyl-3-(3'-methyl-5'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate, n-tetradecyl-3-(3'5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-Propionate and 1,6-hexanediol-screw-(3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate), [0054] 1,4-butanediol-screw-(3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate), Triethylene glycol-screw-(3-(3-t-butyl-5-methyl-4'-hydroxyphenyl)-propionate), tetrakis-(methylene-3-(3',5'-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate methane → 3, the 9-screws (2-(3-(3-t-butyl-4'-hydroxy-5-methylphenyl) propionyloxy)-1 and 1-dimethyl ethyl) 2, 4, and 8, 10-tetraoxaspiro(5.5)undecane, An N and N'-bis-3-(3'5'-G t-butyl-4'-hydroxy phenol) PURIPIO nil hexamethylenediamine, [0055] N and N'-tetra-methylenebis-3-(3'-methyl-5'-t-butyl-4'-hydroxy phenol) propionyl diamine, An N and N'-screw-(3-(3,5-G t-butyl-4'-hydroxy phenol) propionyl) hydrazine, An N-SARICHI roil-N'-salicylidene hydrazine, 3-(N-SARICHI roil) amino - There are 1, 2, 4-triazole, N, an N'-screw(2-(3-(3,5-G butyl-4'-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl) oxy-amide, etc. These antioxidants may be used by one kind, may be used combining two or more kinds, and are not restricted at all.

[0056] As a polyamide, these copolymers, for example, nylon 6, such as nylon 4 and 6, nylon 6, 6, nylon 6, 10, nylon 6, 12, and Nylon 12, and /6 /10, nylon 6/6, and 12 grades are mentioned. [6 and 6] [6 and 10] Moreover, the Polly beta alanine copolymer obtained by carrying out the polymerization of acrylamide and its derivative, acrylamide and its derivative, and other vinyl monomers under existence of a metal alcoholate is mentioned. These polyamides may be used by one sort, may be used combining two or more sorts, and are not restricted at all.

[0057] As an alkali, they are one or more sorts of the hydroxide of alkali metal or an alkaline earth metal, a chloride, an inorganic-acid salt, and carboxylate. Specifically, they are a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, a barium hydroxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a barium carbonate, a calcium chloride, a magnesium chloride, a calcium silicate, a magnesium silicate, lauric-acid calcium, lauric-acid magnesium, calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, behenic acid calcium, behenic acid magnesium, etc. These alkalis may be used by one sort and may be used combining two or more sorts. It does not restrict at all.

[0058] As a weathering (light) stabilizer, they are one or more sorts of a benzotriazol system or an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, and a hindered amine light stabiliser. As a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent For example, 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-G t-butyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-G isoamyl-phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-3',5'-screw-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl) benzotriazol, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxy phenyl) benzotriazol, etc. are mentioned.

[0059] On the other hand, as an oxalic acid anilide system ultraviolet ray absorbent, it is 2-ethoxy-2'-ethyl-oxalic acid-bis anilide and 2, for example. - Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalic-acid-bis-anilide and 2-ethoxy-3'-dodecyl oxalic acid bisanilide etc. is mentioned. These ultraviolet ray absorbents may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts.

[0060] As a hindered amine light stabiliser, it is 4-acetoxy. - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearoyl oxy-2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-acryloyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenyl

acetoxy)-2, 2 and 6, and 6-tetramethylpiperidine 4-benzyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-methoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-stearyl oxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-cyclohexyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-benzyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, [0061] 4-phenoxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine, 4-(ethyl carbamoyloxy)-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine, 4-(cyclohexylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, 4-(phenylcarbamoyloxy)-2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine)-carbonate, A screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-OKISA rate, Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-malonate, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebacate, screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) - horse mackerel peat, [0062] Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-terephthalate, 1, 2-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-ethane, alpha and alpha'-screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-para xylene. The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) tolylene - 2, 4-dicarbamate, The screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylene - 1, 6-dicarbamate, Tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene - 1, 3, 5-TORIKARUBOKISHI rate, tris (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl)-benzene - 1, 3, 4-TORIKARUBOKISHI rate, [0063] 1-(2-(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy) ethyl)-4-(3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyloxy) 2, 2 and 6, 6-tetramethylpiperidine, 1, 2, 3, and 4-butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-PIPERIJI Norian, beta, beta, beta', and beta — — a condensate with - tetramethyl-3 and 9-(2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro (5.5) undecane) JIETA Norian etc. is mentioned. The above-mentioned hindered amine light stabiliser may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts. Moreover, you may use combining an ultraviolet ray absorbent.

[0064] They are one or more sorts chosen from the aliphatic compound which has fatty acid ester, a polyalkylene glycol, and an amide group as a release agent. As fatty acid ester, it is the fatty-acid-ester compound which consists of polyhydric alcohol and a fatty acid, and is guided from the polyhydric alcohol containing at least one sort of saturation or the unsaturated fatty acid which contains ten or more carbon atoms preferably, and 2-6 carbon atoms.

[0065] As polyhydric alcohol used for adjusting a fatty-acid-ester compound, they are one or more sorts chosen from ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol dipropylene glycol, butanediol, pentanediol, hexandiol, a glycerol, diglycerol, triglycerol, a threitol, erythritol, pentaerythritol, arabitol, ribitol, xylitol, sorbite, sorbitan, the sorbitol, and the mannitol.

[0066] Moreover, as a fatty acid, a capric acid, a lauric acid, a myristic acid, a palmitic acid, stearin acid, 12-hydroxy stearin acid, an ARAGIN acid, behenic acid, a lignoceric acid, a cerotic acid, a montanoic acid, a melissic acid, and a cello blastin acid are mentioned. The fatty acids which exist in the nature in which partial saturation aliphatic carboxylic acid comes to contain undecylenic acid, oleic acid, an elaidic acid, a cetoleic acid, an erucic acid, brassidic acid, sorbic-acid linolic acid, a linolenic acid, an arachidonic acid, a PUROPI all acid, a steer roll acid, and this component, or such mixture are mentioned. These fatty acids may be permuted by the hydroxy group.

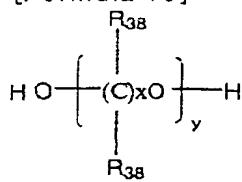
[0067] It is fatty acid ester preferably guided among the above-mentioned fatty-acid-ester compounds from a palmitic acid, stearin acid, behenic acid, the fatty acid chosen from the montanoic acid, and the polyhydric alcohol chosen from a glycerol, pentaerythritol, sorbitan, and a sorbitol. There may be a hydroxyl group of these fatty-acid-ester compounds, and there may be. [no] It does not restrict at all. For example, it may be monoester or you may be by diester and triester. Moreover, the hydroxyl group may be blocked by the way acid etc.

[0068] When a desirable fatty-acid-ester compound is illustrated, glycerol monopalmitate, Glycerol dipalmitate, glycerol tripalmitate, glycerol monostearate, Glycerol distearate, glycerol tristearate, glycerol monobehenate, Glycerine dibehenate, glycerine tribehenate, glycerol mono-MONTANETO, Glycerol JIMONTANETO, glycerol TORIMONTANETO, pentaerythritol monopalmitate, Pentaerythritol dipalmitate, pentaerythritol tripalmitate, Pentaerythritol tetra-palmitate, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol distearate, pentaerythritol tristearate, pentaerythritol tetra-stearate, [0069] Pentaerythritol mono-behenate, pentaerythritol dibehenate, Pentaerythritol tribehenate, pentaerythritol tetra-behenate, Pentaerythritol mono-MONTANETO, pentaerythritol JIMONTANETO, Pentaerythritol TORIMONTANETO, pentaerythritol tetra-MONTANETO, Sorbitan monopalmitate, sorbitan dipalmitate, sorbitan tripalmitate, Sorbitan monostearate, sorbitan distearate, sorbitan tristearate, Sorbitan mono-behenate, sorbitan dibehenate, sorbitan tribehenate, sorbitan mono-MONTANETO, sorbitan JIMONTANETO, sorbitan TORIMONTANETO, [0070] They are sorbitol monopalmitate, sorbitol dipalmitate, sorbitol tripalmitate, sorbitol monostearate, sorbitol distearate, sorbitol tristearate, sorbitol mono-behenate, sorbitol dibehenate, sorbitol tribehenate sorbitol mono-MONTANETO, sorbitol JIMONTANETO, and sorbitol TORIMONTANETO. Moreover, there is way acid ester (JP,49-60762,A) of glycerol mono-fatty acid ester as an aliphatic series ester compound which blocked the hydroxyl group from the way acid etc. These fatty-acid-ester compounds may be used independently, respectively, and may be two or more sorts of mixture.

As a polyalkylene glycol, it is a general formula (K).

[0071]

[Formula 19]

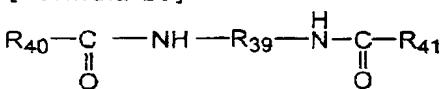


(Among the formula, R38 is chosen from hydrogen, the alkyl group of carbon numbers 1-6, a permutation alkyl group, an allyl group, and a permutation allyl group, and even if respectively the same, it may differ.) They are x=2-6 and the polyalkylene glycol expressed with y=50-20000.

[0072] Specifically, they are ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, epichlorohydrin, styrene oxide, oxetane, 3, and 3-screw (chloro methyl) oxetane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, oxepane, etc. The range of the number of polyaddition mols of these alkylene oxide is 50-20000. These polyalkylene glycols may be used independently, respectively, and two or more sorts may be used together and used for them. It does not restrict at all. As an aliphatic compound which has an amide group, it is a general formula (L).

[0073]

[Formula 20]



It is the aliphatic compound expressed with (R40 and R41 express the alkyl group of carbon numbers 1-30 among a formula, and R39 expresses the alkylene group of carbon numbers 1-30).

[0074] Specifically, they are ethylene-bis-stearyl amide, an ethylene bis-lauryl amide, ethylene bis(oleyl amide), an ethylene bis-erucic-acid amide, etc. The aliphatic compound which has these amide groups may be used independently, respectively, and two or more sorts may be used together and used for it. The addition of the above-mentioned additive is the 0.1 - 5.0 weight section to the polyacetal resin 100 weight section, when thermoplastics is polyacetal resin.

[0075] Moreover, fibrous and granular a filler and a pigment can also be added. For example, it is an inorganic substance fibrous as a filler, and granular, the organic substance, and a bulking agent with a glass fiber, ceramic fiber, a carbon fiber, stainless steel fiber, a boron fiber, Kevlar fiber, silicon carbide fiber, etc. fibrous on a concrete target, and they are granular fillers, such as wollastonite, a mica, asbestos, talc, an alumina, titanium oxide, magnesium oxide, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, a glass bead, boron nitride, and silicon carbide. Moreover, as a pigment, they are pigments, such as carbon black and acetylene black. These fillers and a pigment are not the objects which may use one or more sorts of **, and may use combining two or more sorts, and are restricted in any way.

[0076] Which approach is sufficient as these additives, a filler, and the addition gestalt of a pigment in whether it adds, after carrying out melting kneading of the additive for thermoplastics and thermoplastics of this application, or melting kneading is carried out at coincidence. Generally as an approach of carrying out melting kneading, an extruder is used. The range of the extruder temperature at this time is 130-330 degrees C, and thermoplastics should just choose it suitably at the temperature in which extruding is possible. Even if the screw types of an extruder are one shaft and biaxial, they are not cared about.

[0077]

[Embodiment of the Invention] This invention is further explained to a detail with an example below. In addition, % in an example and the section are weight criteria.

A) The thermoplastics used in the thermoplastics example was shown in Table 1. In addition, the thermoplastics said by this invention is not limited to the thermoplastics shown in the example.

[0078]

[Table 1]

表 1

記号	内 容
H D	M I 値 (190°C/10分) = 20 のポリエチレン樹脂
A B S	スチレン-アクリロニトリル共重合体とアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムとのブレンド物
P P E /H I P S	2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル 45 重量部 とポリブタジエンを 9 重量% 含有したゴム変性ポリスチレン 55 重量部 からなるポリフェニレンエーテル樹脂
P O M - C	トリオキサンと 1, 3-ジオキソランを共重合し、ポリマーの末端 安定化し、熱的に安定なポリアセタールコポリマー
P A - 6 6	アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの重縮合によって得られた 6, 6-ナイロン
P E S	テレフタル酸とポリエチレングリコールとの重縮合によって得られた ポリエスチル樹脂
P C	ビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られたポリカーボネート樹脂

[0079] B) It was shown in the triazine derivative following table 2.

[0080]

[Table 2]

表 2

記号	名称	粒径 (μm)
B - 1	メラミン	4. 5
B - 2	メラミン	8. 7
B - 3	グアナミン	4. 2
B - 4	ベンゾグアナミン	4. 3
B - 5	アセトグアナミン	3. 4

[0081] C) [0082] shown in the formaldehyde generating object following table 3

[Table 3]

表 3

記号	名称
C - 1	パラホルムアルデヒド
C - 2	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0. 5 重量%
C - 3	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0. 9 重量%
C - 4	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 2. 8 重量%
C - 5	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 3. 0 重量%

[0083] D) When the mixed conditions of a triazine derivative and a formaldehyde generating object and a mixture ** formaldehyde generating object were fine particles, it was shown in the following tables 4 and 5.

[0084]

[Table 4]

表 4

記号	混合条件
D-1	ヘンシェル混合機の攪拌翼の回転数を460回転とし、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体を添加してから100秒間連続混合した。この時のヘンシェル混合機内部の温度を40℃に保った。
D-2	50℃のホルマリン水溶液にトリアジン誘導体を添加し、3分間攪拌した後に室温まで降温し、スプレー乾燥によって水分を除去し、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの混合物を得た。 pHは水酸化ナトリウム水溶液でpH=8に保った。
D-3	攪拌時間を30分にした以外はD-2の混合条件と同じにした。

[0085]

[Table 5]

表 5

記号	熱可塑性樹脂用添加剤
X-1	メラミン（B-1）を700g、バラホルム（C-1）50gを5リットルの小型ヘンシェルに投入し、混合条件（D-1）で均一混合した
X-2	バラホルム（C-1）100gにした以外は上記（X-1）と同じ条件にて混合した
X-3	バラホルム（C-1）200gにした以外は上記（X-1）と同じ条件にて混合した
X-4	メラミン（B-2）を用いた以外は上記（X-2）と同じ条件にて均一混合した

[0086] ** When a formaldehyde generating object was a water solution, it was shown in Tables 4 and 6.

[0087]

[Table 6]

表 6

記号	熱可塑性樹脂用添加剤
X-5	ホルマリン水溶液（C-5）1kgにメラミン（B-1）15gを添加し混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-6	ホルマリン水溶液（C-2）100gにメラミン（B-1）20gを添加し混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-7	ホルマリン水溶液（C-5）100gにメラミン（B-1）4.2gを添加し、混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-8	ホルマリン水溶液（C-3）100gにメラミン（B-1）12.6gを添加し、混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-9	ホルマリン水溶液（C-5）100gにメラミン（B-1）8.4gを添加し、混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-10	ホルマリン水溶液（C-4）100gにメラミン（B-1）19gを添加し、混合条件（D-2）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-11	ホルマリン水溶液（C-5）100gにメラミン（B-1）8.4gを添加し、混合条件（D-3）にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-12	ホルマリン水溶液（C-4）100gにグアナミン（B-3）25gを添加し、混合条件（D-2）にて混合物を得た
X-13	ホルマリン水溶液（C-4）100gにベンゾグアナミン（B-4）42gを添加し、混合条件（D-2）にて混合物を得た
X-14	ホルマリン水溶液（C-4）100gにアセトグアナミン（B-5）28gを添加し、混合条件（D-2）にて混合物を得た

[0088] E. When the melting kneading condition ** formaldehyde generating objects of thermoplastics and the additive for thermoplastics were fine particles, it was shown in the following table 7.

[0089]

[Table 7]

表 7

記号	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練物及びその条件
Y-1	熱可塑性樹脂 (POM-C) 100重量部に熱可塑性樹脂用添加剤 (X-1) 8.0重量部を添加し、2軸押し出し機を用いて溶融混練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融混練時間（押し出し機内滞留時間）は120秒になるように吐出量で調整した。
Y-2	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ条件で溶融混練した。
Y-3	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-3) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ条件で溶融混練した。
Y-4	溶融混練時間（押し出し機内滞留時間）が30秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-5	溶融混練時間（押し出し機内滞留時間）が180秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-6	溶融混練時間（押し出し機内滞留時間）が300秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-7	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-4) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ方法によって溶融混練した。

[0090] ** When a formaldehyde generating object was a water solution, it was shown in the following table 8.

[0091]

[Table 8]

表 8

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融物及びその混練条件

記号	熱可塑性樹脂 (POM-C) 100重量部に熱可塑性樹脂用添加剤 (X-8) 7. 4重量部添加し、2軸押し出し機を用いて溶融混練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融混練時間（押出し機内滞留時間）は120秒になるよう吐出量で調整した。
Y-8	熱可塑性樹脂 (POM-C) 100重量部に熱可塑性樹脂用添加剤 (X-8) 7. 4重量部添加し、2軸押し出し機を用いて溶融混練した。この時のシリンダー温度は190℃、溶融混練時間（押出し機内滞留時間）は120秒になるよう吐出量で調整した。
Y-9	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-8) 7. 7重量部添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-10	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-10) 8. 2重量部添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-11	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-12) 8. 0重量部添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-12	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-13) 7. 7重量部添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-13	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-14) 7. 9重量部添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。

[0092] F. The appearance nature valuation-basis (1) process-condition briquetting machine of a cast : NESUTARU injection molding machine by Sumitomo Heavy Industries, Ltd. 75t metal-mold size: The conditions of direction of flow direction * right angle * thickness monotonous and others of 74*52*3mm were shown in the following table 9.

[0093]

[Table 9]

表 9

樹脂	シリンダー温度 (°C)	金型温度 (°C)
H D	210	40
A B S	220	70
P P E / H I P S	290	80
P O M - C	200	70
P A - 6 6	280	80
P E S	280	60
P C	300	90

[0094] (2) After fabricating in the bleeding nature above-mentioned process condition, it was left in the thermostatic chamber of R-H humidity 50% at 23 degrees C, and the bleeding nature on the front face of a cast was evaluated in accordance with the criteria of the following table 10.

[0095]

[Table 10]

表 10

数値	ブリードの程度
0	恒温室に1ヶ月間放置した成型品を手で触っても全く付着しない。
1	恒温室に1ヶ月間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。
2	恒温室に3週間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。 2週間放置では付着しない
3	恒温室に2週間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。 1週間放置では付着しない
4	恒温室に1週間放置した成型品を手で触ると白く付着した。 2日間放置では付着しない

[0096] (3) The cast front face fabricated in the crevice (crater) existence above-mentioned process condition on the front face of shaping was observed with the stereoscopic microscope, and extent of a crater was evaluated in accordance with the criteria of Table 11. The additive additive-free cast was used as a comparison sample. This evaluation was performed only about polyacetal resin.

[0097]

Table 11]

表 11

数値	アバタの程度
0	成型品表面に凹部が全く観察されない
1	成型品表面に最大径0.05~0.1mm の大きさで凹部が観察された
2	成型品表面に最大径0.1~0.2mm の大きさで凹部が観察された
3	成型品表面に最大径0.3~0.5mm の大きさで凹部が観察された
4	成型品表面に0.5mm以上の大さ で凹部が観察された

[0098] G. Fabrication nature (mold deposit nature)

After drying the thermoplastics constituent pelletized with the extruder at 80 degrees C for 5 hours, continuous molding was carried out on condition that the following table 12 publication. Then, the condition of a metal mold side was observed with the naked eye, and it evaluated in accordance with criteria given in Table 13. This evaluation was performed only about polyacetal resin.

** Process condition briquetting machine : Ti[by Toyo Machinery & Metals Co., Ltd.]-30G injection molding machine 30t metal-mold size:Cast configuration The process condition of 2mm thickness monotonous and others was shown in the following table 12.

[0099]

[Table 12]

表 12

樹脂	シリンダー温度 (°C)	金型温度 (°C)	成形サイクル (秒)	
			射出時間	冷却時間
POM-C	200	30	15	20

[0100] ** The mold deposit nature valuation-basis valuation basis was shown in Table 13.

[0101]

[Table 13]

表 13

数値	モールドデポジットの程度
0	10000ショット成形しても金型表面の汚れが確認できなかった。
1	5000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
2	1000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
3	500ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
4	100ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた

[0102] H. After drying the thermoplastics constituent pelletized with the dispersibility extruder of the triazine derivative in thermoplastics at 80 degrees C for 5 hours, the 80nm ultrathin section was cut down by ultramicrotome, the dispersibility of the triazine derivative in a thermoplastics constituent was observed with following equipment, and it evaluated in accordance with the criteria shown in the following table 14.

[0103]

[Table 14]

表 14

数値	ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散径
0	最大でも0.2 μm以下の分散粒子径
1	分散粒子径が0.2~0.5 μmの範囲
2	分散粒子径が0.5~1.0 μmの範囲
3	1.0 μm以上の分散粒子径

[0104] Equipment: JEOL make Transmission electron microscope part number JEM-100SX scale factor 10000 times [0105] I. Additive ** anti-oxidant a-1 triethylene glycol-screw used in addition to this - (3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate)

** Polyamide b-1 :nylon 6, 6 grinding article particle-size <=40micrometer** alkali c-1 calcium stearate [0106]

** Weatherability Stabilizer d-1 2-(Light) 0 [2-hydroxy 3,] [5-screw] Phenyl-2H-benzotriazol d-2 :Screw (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidine) sebacate d-3:1, 2 and 3, 4-butane tetracarboxylic acid, 1, 2, 2, 6, and

6-pentamethyl-4-PIPERIJI Norian, beta, (alpha and alpha-dimethylbenzyl), beta', beta'-tetramethyl - Condensate with 3 and 9-(2, 4, 8, 10-tetraoxaspiro (5.5) undecane) JIETA Norian [0107] ** release agent e-1 glycerol monostearate e-2: — a polyethylene glycol (molecular weight 6000) e-3: Ethylene-bis-stearyl amide [0108]

[Example]

The melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in example 1 table 7 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the melting kneading object (Y-1) of thermoplastics and the additive for thermoplastics was made into the amount from which a triazine derivative becomes the 0.3 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 15.

[0109] The same actuation as an example 1 was performed except having changed the melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics of examples 2-6 and example of comparison 1 example 1, and the additive for thermoplastics to the melting kneading object (Y-2-7) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in Table 7. The result was shown in Table 15.

[0110] The same actuation as an example 1 was performed except having changed the melting kneading object (Y-1) of the thermoplastics of seven to example 12 example 1, and the additive for thermoplastics to the melting kneading object (Y-8-13) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in Table 8. The result was shown in Table 16.

[0111] The additive for thermoplastics (X-5) shown in example 13 table 6 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the additive for thermoplastics (X-5) was made into the amount from which a triazine derivative becomes the 0.3 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. The melting mixing time at this time (residence time in an extruder) was adjusted by discharge quantity, as it had been 120 seconds. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 17.

[0112] The same actuation as an example 13 was performed the additive for thermoplastics (7 X-9) which showed the additive for thermoplastics of examples 14 and 15 and example of comparison 2 example 13 (X-5) in Table 6, and (X-11) except having changed. The result was shown in Table 17.

[0113] The melting mixture (Y-2) of the thermoplastics and the additive for thermoplastics which were shown in example 16 table 7 was added to thermoplastics (POM-C). The addition of the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics was made into the amount from which a triazine derivative content becomes the 0.005 weight section to the thermoplastics (POM-C) 100 weight section. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 18.

[0114] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 17 triazine derivative content might become the 0.05 weight section. The result was shown in Table 18.

[0115] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 18 triazine derivative content might become the 0.1 weight section. The result was shown in Table 18.

[0116] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 19 triazine derivative content might become 10 weight sections. The result was shown in Table 18.

[0117] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 20 triazine derivative content might become 20 weight sections. The result was shown in Table 18.

[0118] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example 21 triazine derivative content might become 30 weight sections. The result was shown in Table 18.

[0119] The same actuation as an example 16 was performed except having used the thermoplastics (POM-C) which has not added the melting mixture (Y-2) of example of comparison 3 thermoplastics, and the additive for

thermoplastics. The result was shown in Table 18.

[0120] The same actuation as an example 16 was performed except having added the melting mixture (Y-2) of thermoplastics and the additive for thermoplastics to thermoplastics (POM-C) so that an example of comparison 4 triazine derivative content might become 40 weight sections. The result was shown in Table 16. In addition, about examples 16-18 and the example 3 of a comparison, heat-resistant evaluation was performed on the following conditions. The result was shown in Table 18.

** Tensile strength was measured for heat-resistant evaluation condition thermoplastics mold goods every 20 days and after that in 140-degree C gear oven, and it asked for retention on the strength.

[0121] The polyethylene resin which showed example 22 thermoplastics in Table 1 was used. The additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this polyethylene resin 100 weight section. With the biaxial extruder set as 210 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0122] Using the ABS plastics which showed example 23 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this ABS-plastics 100 weight section. With the biaxial extruder set as 220 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0123] Using PPE/HIPS which showed example 24 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PPE/HIPS 100 weight section. With the biaxial extruder set as 300 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0124] PA-66 which showed example 25 thermoplastics in Table 1 are used, and it is this PA-66. The additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to the 100 weight sections. With the biaxial extruder set as 280 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0125] PES which showed example 26 thermoplastics in Table 1 It used, and the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PES 100 weight section. With the biaxial extruder set as 280 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0126] Using PC which showed example 27 thermoplastics in Table 1, the additive for thermoplastics (X-2) was added so that a triazine derivative might become 20% of the weight to this PC100 weight section. With the biaxial extruder set as 300 degrees C of cylinder temperatures, melting kneading was carried out for 120 seconds, and this was pelletized. It dried at 80 degrees C after that for 5 hours, and evaluated about shaping and mold-goods surface appearance nature according to the approach which reached table 9-11 and was shown in 13. The result was shown in Table 19.

[0127] The melting kneading object (Y-2) of example 28 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the antioxidant (a-1) 0.3 weight section, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, and the release agent (e-1) 0.2 weight section were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20.

[0128] The melting kneading object (Y-2) of example 29 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, the release agent (e-3) 0.05 weight section, the weathering agent (d-1) 0.5 weight section, and the 0.25 (d-2) weight sections were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder

temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20.

[0129] The melting kneading object (Y-2) of example 30 thermoplastics and the additive for thermoplastics was added to thermoplastics (POM-C). The triazine derivative content made the addition of a melting kneading object (Y-2) the 0.3 weight section to the thermoplastics 100 weight section. Furthermore, the polyamide (b-1) 0.05 weight section, the release agent (e-3) 0.05 weight section, the weathering agent (d-1) 0.5 weight section, the 0.25 (d-2) weight sections, the 0.25 (d-3) weight sections, and the release agent (e-2) 1.0 weight section were added. With the biaxial extruder set as 200 degrees C of cylinder temperatures, it carried out melting kneading and this was pelletized. Then, it dried at 80 degrees C for 5 hours, and evaluated according to the approach shown in Tables 9-14 about shaping and mold-goods surface appearance nature, fabrication nature, and the dispersibility of the triazine derivative particle in a pellet. The result was shown in Table 20.

[0130] The same actuation as an example 28 was performed except having added the example 31 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0131] The same actuation as an example 29 was performed except having added the example 32 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0132] The same actuation as an example 30 was performed except having added the example 33 alkali (c-1) 0.03 weight section, and having added. The result was shown in Table 20.

[0133] The fabrication nature of a thermoplastics constituent and the surface appearance nature of a cast were improvable by using the additive for thermoplastics which is the mixture of at least one or more formaldehyde, the triazine derivative which has the nitrogen-containing functional group which can react, and a formaldehyde generating object into 1 molecule so that clearly from Table 15 - 20.

[0134]

[Table 15]

表 15

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ ／ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例1	POM-C	Y-1	B-1	0.3	X-1	10:1	D-1	1	0	1	0
実施例2	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例3	POM-C	Y-3	B-1	0.3	X-3	2.5:1	D-1	0	0	0	0
実施例4	POM-C	Y-4	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例5	POM-C	Y-5	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例6	POM-C	Y-7	B-2	0.3	X-4	5:1	D-1	1	1	1	1
比較例1	POM-C	Y-6	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	4	0	3

[0135]

[Table 16]

表 16

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット 性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例 7	POM-C	Y-8	B-1	0.3	X-6	29:1	D-2	2	1	2	1
実施例 8	POM-C	Y-9	B-1	0.3	X-8	10:1	D-2	1	0	1	0
実施例 9	POM-C	Y-10	B-1	0.3	X-10	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 10	POM-C	Y-11	B-3	0.3	X-12	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 11	POM-C	Y-12	B-4	0.3	X-13	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 12	POM-C	Y-13	B-5	0.3	X-14	4.8:1	D-2	0	0	0	0

[0136]

[Table 17]

表 17

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット 性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例 13	POM-C	-	B-1	0.3	X-5	1:28	D-2	1	2	1	2
実施例 14	POM-C	-	B-1	0.3	X-7	1:10	D-2	0	1	0	1
実施例 15	POM-C	-	B-1	0.3	X-9	1:5	D-2	0	0	0	0
比較例 2	POM-C	-	B-1	0.3	X-11	1:5	D-3	0	4	0	3

[0137]

[Table 18]

表 18

	ベース	樹脂	溶融混練物	トリアジン誘導体		樹脂用添加剤	-NH ₂ /ホルムモル比	混合条件	成形品表面性		モールドデボジット性	トリアジン残基分散性	耐熱性強度保持率
				種類	添加量(部)				ブリード	アバタ			
実施例16	POM-C	Y-2	B-1	0.005	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	0	72
実施例17	POM-C	Y-2	B-1	0.05	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	0	84
実施例18	POM-C	Y-2	B-1	0.1	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	0	95
実施例19	POM-C	Y-2	B-1	10	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	0	95
実施例20	POM-C	Y-2	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	2	0	0	0
実施例21	POM-C	Y-2	B-1	30	X-2	5:1	D-1	2	1	3	1	0	0
比較例3	POM-C	Y-2	B-1	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0
比較例4	POM-C	Y-2	B-1	40	X-2	5:1	D-1	4	4	4	3	0	50

0138]

Table 19]

表 19

	ベース	樹脂	溶融混練物	トリアジン誘導体		樹脂用添加剤	-NH ₂ /ホルムモル比	混合条件	成形品表面性		モールドデボジット性
				種類	添加量(部)				ブリード	アバタ	
実施例22	HD	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1
実施例23	ABS	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1
実施例24	PPE/HIPS	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1
実施例25	PA-66	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1
実施例26	PES	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1
実施例27	PC	-	B-1	20	X-2	5:1	D-1	1	0	1	1

0139]

Table 20]

表 20

	ベース 樹脂	溶融 遷移物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット 性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例28	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例29	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例30	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例31	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例32	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例33	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0

[0140]

[Effect of the Invention] The additive for thermoplastics of this invention is mixture with the formaldehyde generating object chosen from at least one sort and paraformaldehyde of the triazine derivative which has at least one or more formaldehyde and the nitrogen-containing functional group which can react in 1 molecule, and formalin aqueous solution. The thermoplastics constituent which was excellent in carrying out melting kneading of this additive for thermoplastics at thermoplastics in fabrication nature and the surface appearance nature of a cast can be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67942

(43) 公開日 平成10年(1998)3月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00			C 08 L 101/00	
C 08 K 5/07			C 08 K 5/07	
5/3492			5/3492	
C 08 L 59/00			C 08 L 59/00	
// C 08 G 12/30			C 08 G 12/30	

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平9-120147

(22) 出願日 平成9年(1997)4月24日

(31) 優先権主張番号 特願平8-129280

(32) 優先日 平8(1996)4月26日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 岡 美喜夫

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(72) 発明者 横田 安貞

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(72) 発明者 有安 秀之

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 銃也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 热可塑性樹脂用添加剤とその樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 热可塑性樹脂組成物の成形加工性と成型品の表面外観性を改良できる熱可塑性樹脂用添加剤及びその組成物を提供する。

【解決手段】 1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種とバラホルムアルデヒド及びホルマリン水溶液から選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤、及びこの熱可塑性樹脂用添加剤を溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物。

1

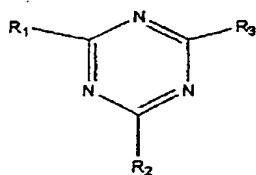
〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、バラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液から選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤。

〔請求項2〕 ホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種が下記一般式(A)、(B)、(C)、(D)、一般式(A)と(E)からなる化合物及び一般式(C)と(E)からなる化合物、一般式(D)と(E)からなる化合物及び一般式(F)、(G)及び(H)で表されるアミノ置換トリアジン類化合物から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

一般式(A)

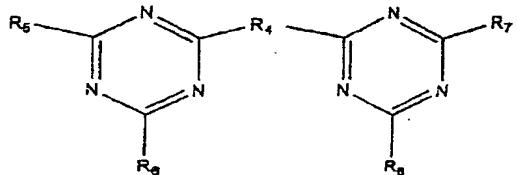
〔化1〕



(式中、R₁、R₂及びR₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(B)

〔化2〕

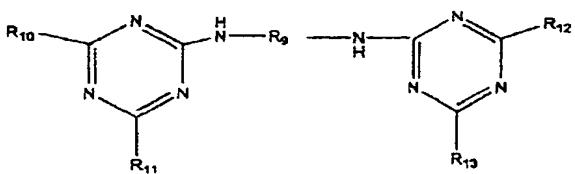


(式中、R₁は炭素数1～10の炭化水素である。)

R₁、R₂、R₃及びR₄は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(C)

〔化3〕



(式中、R₁は炭素数1～10の炭化水素である。)

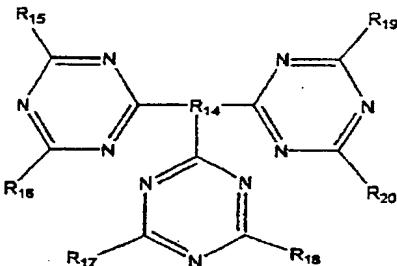
R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は水素原子、ハロゲン原子、

10

水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(D)

〔化4〕

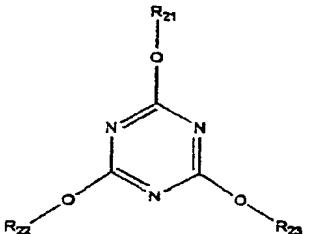


(式中、R₁₄は炭素数1～10の炭化水素。R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉及びR₂₀は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

20

一般式(E)

〔化5〕

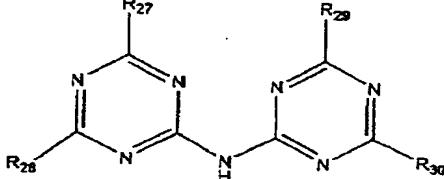


30

(式中、R₂₁～R₂₄は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基、アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(F)

〔化6〕

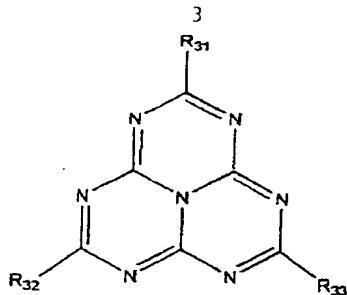


40

(式中、R₂₇、R₂₈、R₂₉及びR₃₀は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(G)

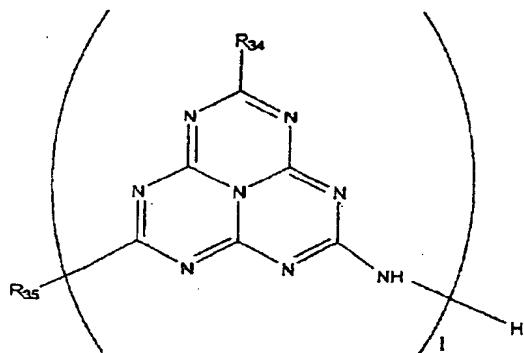
〔化7〕



(式中、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(H)

【化8】



(式中、R₁₄、R₁₅は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。1=1~3の混合物)

【請求項3】 トリアジン誘導体が、グアナミン、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの少なくとも1種以上である請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項4】 トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体の混合時間を5分以下で混合して得た請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項5】 トリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドのモル比が1:30~30:1である請求項1記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項6】 トリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドのモル比が1:30~30:1である請求項4記載の熱可塑性樹脂用添加剤。

【請求項7】 热可塑性樹脂及び請求項4記載の熱可塑性樹脂用添加剤を含んでなる熱可塑性樹脂組成物であつて、熱可塑性樹脂100重量物に対して、トリアジン誘導体の全量が0.005~30重量部となるよう熱可塑性樹脂用添加剤が含まれており、該トリアジン誘導体と

10

20

30

40

50

ホルムアルデヒド発生体からなる混合物の熱可塑性樹脂への溶融混練を180秒以下で行って得た熱可塑性樹脂組成物。

【請求項8】 热可塑性樹脂用添加剤を、溶融した熱可塑性樹脂に添加するか、又は固体状の熱可塑性樹脂に添加し溶融混練して得た請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 該トリアジン誘導体が1μm以下の平均粒子径で分散してなる請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 該熱可塑性樹脂がオレフィン系重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系重合体の少なくとも1種以上である請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項11】 該熱可塑性樹脂がポリアセタール樹脂である請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項12】 热可塑性樹脂用添加剤のトリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドのモル比が1:30~30:1である請求項7記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂成型品の表面外観性と成形加工性を改良するための熱可塑性樹脂用添加剤及びその樹脂組成物に関するものである。この熱可塑性樹脂組成物は、自動車部品、電気及び電子機器部品、工業部品などに好適な成形材料として提供するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂にトリアジン誘導体を添加することは公知である。例えばポリアセタール樹脂の耐熱安定性を付与する目的で特公昭40-21148号公報に開示されている。しかしながらこの方法では、ポリアセタール樹脂の短期耐熱安定性を付与することはできるが、長期の耐熱安定性を改良することはできない。その原因是、トリアジン誘導体の分散平均粒子径を本願の言う0.2μm以下の均一に分散することが出来ないためである。一方、難燃性を改良する目的では特公昭55-35421号公報に開示されている。しかしながらこの方法では、ポリアセタール樹脂の難燃性を改良することはできるが、トリアジン誘導体の添加量が多いために成形品表面にブリードし、表面外観性を著しく損ない好ましくない。

【0003】また、特開平2-80416号公報では、末端安定化処理を行っていないポリオキシメチレン共重合体とメラミンを170~250°Cの温度で加熱、混練し得られた組成物をポリオキシメチレン共重合体に添加し、成形加工性、ブリード性、熱安定性を改良したポリオキシメチレン共重合体組成物が提案されている。し

かしながらこの方法では、ホルムアルデヒド発生体に末端安定化していないオキシメチレン粗共重合体を用いているために、トリアジン誘導体との溶融混練を長時間必要とし、生産性に問題がある。

【0004】特開昭52-33943号公報では、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物を0.001~30重量%を含有してなるポリオキシメチレン成形材料が開示されている。本発明は、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体との混合物を用いるのであって特開昭52-33943号公報とは実質的に異なるものである。

【0005】また、特開昭57-102943号公報でもポリアセタール樹脂にトリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの初期重縮合物を添加し耐熱安定性、耐MD性を改良することが開示されている。しかしながらこの方法では、耐熱安定性、耐MD性は改良されるが、成形品表面に凸凹が発生し、成形品の表面性を著しく損なう。ポリアミド樹脂では難燃性を付与する目的で、特公昭47-1714号公報、特公昭47-41745号公報でそれぞれ提案されている。しかしながらこの方法では、多量のトリアジン誘導体を添加するために、成形品の表面にトリアジン誘導体がブリードし、成形品の表面外観性を損ない好ましくない。

【0006】ABS樹脂でも同様に難燃性を付与する目的で特開昭61-291643号公報、特開平4-226561号公報でそれぞれ提案されているが、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂と同様、成形品の表面にトリアジン誘導体がブリードし好ましくない。ポリフェニレンエーテル樹脂では、特開昭52-41667号公報で提案されている。しかしながらこの方法では、連続成形したときに金型表面にトリアジン誘導体が析出し耐モールドデボジット性に著しく損なう。

【0007】ポリエチル樹脂でも同様に難燃性を付与する目的で特公昭60-33850号公報、特開平3-281652号公報で提案されているが、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂と同様、成形品の表面にトリアジン誘導体がブリードし好ましくない。オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂も同様に難燃性付与の目的でトリアジン誘導体を添加することが提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これら公知の方法では、本発明の目的とする成形品の外観性と成形加工性を同時に持ち合わせることができない。即ち、熱可塑性樹脂とトリアジン誘導体は相溶性が乏しいため、熱可塑性樹脂中にトリアジン誘導体を均一分散させることが難しく、トリアジン誘導体を添加した熱可塑性樹脂組成物成形品を長期間放置しておくと、成形品表面にこのトリアジン誘導体がブリードし、成形品の表面外観性を著しく低下する。また、この熱可塑性樹脂組成物を連続成形すると金型表面にトリアジン誘導体が付着（モールドデボジット）し、熱可塑性樹脂組成物成形時の作業環境を著

しく低下する。本発明は、成形品の表面外観性と成形加工性を同時に改良できる熱可塑性樹脂用添加剤、及び熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成形品の表面外観性に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、バラホルムアルデヒドとホルマリン水溶液から選ばれたホルムアルデヒド発生体からなる混合物を熱可塑性樹脂用添加剤として用い、この熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹脂に溶融混練することによって、熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成形品の外観性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、上記ホルムアルデヒド発生体からなる混合物である熱可塑性樹脂用添加剤、及びこの熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹脂に溶融混合せしめてなる熱可塑性樹脂組成物である。

【0010】本発明について更に詳細に説明する。本発明の熱可塑性樹脂用添加剤とは、トリアジン誘導体粒子とホルムアルデヒド発生体粒子が均一に混合されているもの、若しくはトリアジン誘導体粒子表面にホルムアルデヒド発生体粒子が付着している状態で存在しているもの、またはホルムアルデヒド発生体粒子表面にトリアジン誘導体粒子が付着している状態で存在しているものという。この熱可塑性樹脂用添加剤を得る方法は、ホルムアルデヒド発生体が粉体の状態で存在する場合と水溶液の状態で存在する場合とではそれ異なる。

【0011】ホルムアルデヒド発生体が粉体である場合、機械的混合によって得ることができる。この時の混合機はヘンシェル混合機、タンブラー混合機、バンパリーミキサー混合機、ニーダー混合機等である。本発明はこれらの混合機に限定するものではなく、実質的にトリアジン誘導体粒子とホルムアルデヒド発生体粒子が均一に混合されているもの、若しくはトリアジン誘導体粒子表面にホルムアルデヒド発生体粒子が付着している状態で存在しているものであればよい。

【0012】一方、ホルムアルデヒド発生体が水溶液の状態で存在する場合は、この水溶液にトリアジン誘導体を添加し均一に混合することによって得ることもできる。この混合水溶液をスプレー乾燥等によって水分を除去することによって熱可塑性樹脂用添加剤が得られる。この時の混合時間は5分以下、好ましくは3分以下である。混合温度は60°C以下、好ましくは50°C以下である。またトリアジン誘導体とホルマリン水溶液の混合液

のpHは、弱アルカリ性が好ましい。

【0013】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体との混合物からなる熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練方法は、押出し機等の溶融混練機を用いて行われる。具体的には、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体をヘンシェル等の混合機で均一に混合させた後、熱可塑性樹脂に添加し押出し機等の溶融混練機で溶融混練し、ペレット化することで得ることができる。この時のスクリュータイプは1軸であっても、2軸であってもよく、実質的に熱可塑性樹脂用添加剤が熱可塑性樹脂中に均一に分散される方法であればよい。この時の溶融混練時間は180秒以下が好ましい。

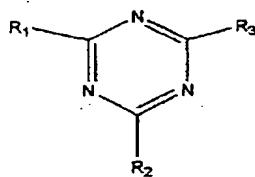
【0014】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体からなる熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂との溶融混練時間が180秒よりも長い時間であると、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドが反応し高分子量物ができる、この高分子量物が熱可塑性樹脂組成物成形品中に残ると、成形品表面に凹部（アバタ）ができ、成形品表面の外観性を損ない好ましくない。熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂との溶融混練温度は130°C～330°Cの範囲で、この時に用いる熱可塑性樹脂によって適宜選択すればよい。

【0015】本発明に用いるトリアジン誘導体とは、下記一般式（A）、（B）、（C）、（D）及び一般式（A）と（E）からなる化合物、一般式（C）と（E）からなる化合物、一般式（D）と（E）からなる化合物、一般式（F）、（G）、（H）で表される含窒素官能基を有するトリアジン誘導体である。

一般式（A）

【0016】

【化9】



（式中、R₁、R₂、及びR₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。）

一般式（B）

【0017】

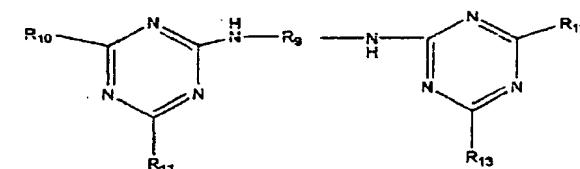
【化10】

10
20
（式中、R₄は炭素数1～10の炭化水素である。R₅、R₆、R₇及びR₈は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。）

一般式（C）

【0018】

【化11】



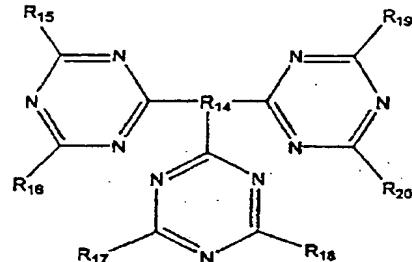
（式中、R₉は炭素数1～10の炭化水素である。）

R₁₀、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。）

一般式（D）

【0019】

【化12】

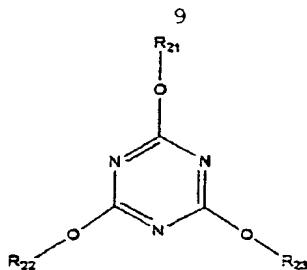


（式中、R₁₄は炭素数1～10の炭化水素。R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉及びR₂₀は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。）

一般式（E）

【0020】

【化13】

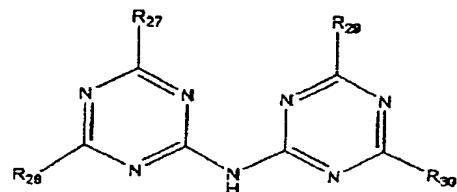


(式中、R₂₁～R₂₃は炭素数1～20の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素基、アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(F)

【0021】

【化14】

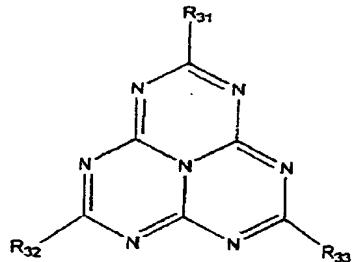


(式中、R₂₇、R₂₈、R₂₉及びR₃₀は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(G)

【0022】

【化15】

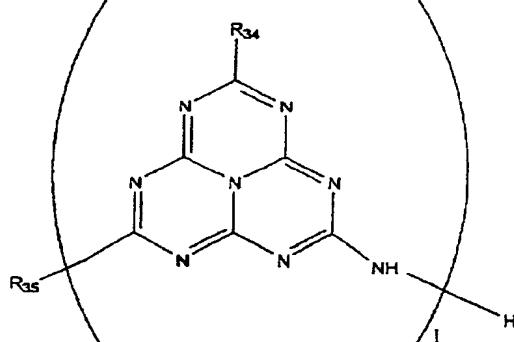


(式中、R₃₁、R₃₂及びR₃₃は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。)

一般式(H)

【0023】

【化16】



(式中、R₃₄、R₃₅は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリル基、アミノ基又は置換アミノ基を意味し、その少なくとも1つはアミノ基若しくは置換アミノ基である。I = 1～3の混合物。)

【0024】上記含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を具体的に例示すると、一般式(A)で示されるグアナミン、メラミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N"-トリフェニルメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、アメリン、2,4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカブト-sym-トリアジン、2,4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン、2-オキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン、

【0025】一般式(B)で示される1,1-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)メタン、1,2-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)エタン(別称(サクシノグアミン))、1,3-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,4-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、

【0026】一般式(C)で示されるメチレン化メラミン、エチレンジメラミン、一般式(D)で示されるトリグアナミン、一般式(A)と(E)とからなるメラミンシアヌレート、一般式(C)と(E)とからなるエチレンジメラミンシアヌレート、一般式(D)と(E)とからなるトリグアナミンシアヌレート、一般式(F)で示されるR₁₁～R₁₃がアミノ基である化合物、一般式(G)で示されるR₁₁～R₁₃がアミノ基である化合物、一般式(H)で示されるR₁₁～R₁₃がアミノ基で、Iが1～3である化合物等である。

【0027】これらのトリアジン誘導体は1種類で用い

てもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてよい。中でも好ましいトリアジン誘導体は、グアナミン、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンである。中でもメラミンが特に好ましい。これらのトリアジン誘導体の分散平均粒子径は、1μm以下である。

【0028】ホルムアルデヒド発生体とは、バラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液及びバラホルムアルデヒドを水に溶解させたホルムアルデヒド水溶液のうち少なくとも1種であって、不安定末端部分を有するポリアセタール樹脂の粗重合体は含まない。バラホルムアルデヒドとは、下記一般式(I)で表されるホルムアルデヒドの重合体で、実質的に熱によって容易に分解しホルムアルデヒドを発生するものであればよい。

一般式(I)

【0029】

【化17】



(式中、 $m = 1 \sim 200$)

【0030】このバラホルムアルデヒドの製造方法は、ホルマリン水溶液を真空濃縮した後、粉碎することで得ることができる。ホルマリン水溶液とは、ホルムアルデヒドが室温で40重量%以下の濃度の水溶液である。ホルムアルデヒド濃度が40重量%以上になると常温で固化し、トリアジン誘導体との混合が困難となり好ましくない。また、メタノールが含有されているものも本願のホルマリン水溶液に含まれる。

【0031】ホルムアルデヒド発生体に末端安定化前のポリアセタール樹脂の粗重合体を用いた場合、トリアジン誘導体のブリードを防止するために長時間の混練時間を必要とし、一方混練時間が長いためにトリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの反応物が高分子量となり、成形品表面にアバタとなって現れ、熱可塑性樹脂成形品の表面外観性と成形加工性を改良することができない。従って、本発明のホルムアルデヒド発生体としては、ポリアセタール樹脂の粗重合体を使用することができない。本発明は、熱によって容易に分解しホルムアルデヒドを発生させることができるホルムアルデヒド発生体を用いることで、熱可塑性樹脂成形品の表面外観性と成形加工性を改良することができる熱可塑性樹脂用添加剤であるところに特徴がある。

【0032】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体の混合比率は、トリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒド発生体から発生するホルムアルデヒドとのモル比が1:30~30:1の範囲である。この範囲からはずれた場合、熱可塑性樹脂組成物の成形品表面の外観性と成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることが出来ない。トリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒドとのモル比が1:30よりも大きい場合、この熱可塑性樹脂組成物を連続成形するとホルムアルデヒドが金型表面に付着し成形加工性が著しく低下す

る。

【0033】一方、ホルムアルデヒド1モルに対してトリアジン誘導体のモル比が30を越える場合、トリアジン誘導体がブリードし、またこの熱可塑性樹脂組成物を連続成形すると、トリアジン誘導体が金型表面に付着し、成形品表面性と成形加工性を著しく低下させる。トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体からなる熱可塑性樹脂用添加剤の好ましい混合比率は、トリアジン誘導体の含窒素官能基とホルムアルデヒドとのモル比が1:10~10:1、更に好ましくは1:5~5:1の範囲である。

【0034】トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体からなる熱可塑性樹脂用添加剤の添加量は、熱可塑性樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体として0.005~30重量部である。その添加量が0.005重量部未満であると、熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が不十分である。特にポリアセタール樹脂で顕著に表れる。一方、30重量部を越える量を添加した場合は成形品表面にトリアジン誘導体がブリードし、熱可塑性樹脂組成物の成形品表面の外観不良の問題を招く。好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは0.1~10重量部である。

【0035】本発明で言う熱可塑性樹脂とは、オレフィン系重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系重合体などの射出成形可能な樹脂である。これらの熱可塑性樹脂は少なくとも1種以上である。中でも特にポリアセタール樹脂に好適に用いることができる。ポリオレフィン系重合体とは、高圧ポリエチレン樹脂、低圧ポリエチレン樹脂、またはポリブロビレン樹脂である。

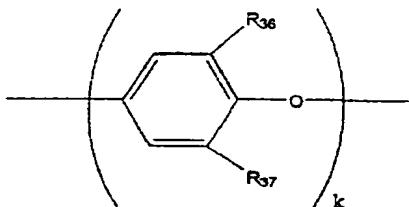
【0036】ABS樹脂とは、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンを主成分とする共重合樹脂及びそれらのポリマーブレンド体で、スチレン-アクリロニトリル共重合体とアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムとのブレンド型、及びブタジエンゴムラテックスまたはスチレン-ブタジエンゴムラテックスの共存下にスチレンとアクリロニトリルをグラフト共重合して得られるグラフト型がある。このようなABS樹脂は、更に耐熱性、流動性などの改良のため、スチレンをα-メチルスチレンに置き換わり、共重合成分にスチレン及びアクリロニトリルと共に重合可能なモノマー、例えばメチルメタクリレート、N-フェニルマレイミドを導入したものとされる。ポリカーボネートなどの他の樹脂成分をブレンドしたものでもよい。

【0037】ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式(J)で表されるポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン樹脂との組成物及びポリフェニレンエーテルとポリアミド樹脂との組成物である。

一般式 (J)

[0038]

〔化18〕



(式中、R₃₆及びR₃₇はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基またはハロゲン原子を表す。kは重合度を示す整数である。)

〔0039〕この一般式 (J) で表される具体例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-ブロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-ブロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソブロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等である。

〔0040〕また、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体も本発明のポリフェニレンエーテル樹脂に含まれる。このポリフェニレンエーテル樹脂は、R₃₆, R₃₇に低分子量のアミンやポリスチレンが結合していてもよく、またポリフェニレンエーテル樹脂の主鎮の一部にジフェノキノン等が結合しているものも含まれる。

〔0041〕ポリフェニレンエーテル樹脂に混合して用いられるスチレン系重合体としては、ポリスチレン、またはスチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体、及びそれらのゴム変性重合体を含むものである。スチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体である。

〔0042〕

〔0043〕また、ゴム変成スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム変成スチレン-無水マレイン酸共重合体である。中でも好ましくはポリスチレン(PS)、ゴム変成ポリスチレン(HIPS)である。また、ポリフェニレンエーテル樹脂と混合して用いられるポリアミド樹脂としては、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-4, 6、ナイロン-12、ナイロン

10

20

30

40

50

-6, 10である。ポリフェニレンエーテル樹脂とのブレンド比率は特に限定するものではないが、ポリフェニレンエーテル樹脂が95～10重量%でスチレン系重合体、ポリアミド樹脂が5～90重量%の範囲で適宜選択すればよい。

〔0044〕ポリカーボネート樹脂とは、芳香族2価のフェノール、分子内に2個の水酸基を有する脂環式炭化水素若しくは脂肪族炭化水素またはこれらの混合物とホスゲン、ジフェニルカーボネートとの反応によって得られる物である。芳香族2価のフェノールとしては、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(3-ブロロ-4-ヒドロキフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルファイドである。

〔0045〕分子内に2個の水酸基を有する脂環式炭化水素としては、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシクロヘキシルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシシクロヘキシルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシシクロヘキシルスルファイドである。分子内に2個の水酸基を有する脂肪族炭化水素としては、例えば1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールである。これらの化合物とホスゲン又はジフェニルカーボネートとの反応によって得ることができる。

〔0046〕ポリアミド樹脂とは、アミド結合を有するポリマーであり、有機ジアミンと有機ジカルボン酸からの重縮合、アミノカブロン酸の重縮合、ラクタムの開環重合等で得られる。有機ジアミンの具体例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等が挙げられる。有機ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。アミノカブロン酸としては、 ϵ -カブロン酸及び11-アミノウンデカン酸、ラクタムとしては、 ϵ -カブロラクタム、 ω -ラウロラクタム等が挙げられる。

〔0047〕ポリアミド樹脂はこれらの共重合体であってもよいし、ポリマーブレンドであってもよい。具体的には、ナイロン-4、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-4, 6、ナイロン-12、ナイロン-6, 10, 6, 6-ナイロンと6-ナイロンの共重合体、6, 10-ナイロンと6-ナイロンの共重合体等で

ある。

【0048】ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸とジオールを主成分とする縮合重合によって得られる。ジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4, 4'-ジカルボン酸を含む芳香族ジカルボン酸またはシクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸の単独若しくはこの混合物である。

【0049】ジオール成分としては、炭素数2～20の脂肪族グリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサンジメタール、及び分子量400～6000の長鎖グリコールである。上記ジカルボン酸とジオール成分からなるポリエステル樹脂の代表例としては、ポリエチレンテレフタレートである。

【0050】スチレン系樹脂とは、ポリスチレン又はスチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体、及びそれらのゴム変性重合体を含むものである。スチレンと他のビニル化合物の少なくとも1種との共重合体の具体例としては、スチレーン-アクリロニトリル共重合体、スチレーン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレーン- α -メチルスチレン共重合体、スチレーン-無水マレイン酸共重合体が挙げられる。また、ゴム変性重合体としては、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、ゴム変性スチレン-無水マレイン酸共重合体等がある。

【0051】ポリアセタール樹脂とは、例えばホルムアルデヒド単量体、またはその3量体(トリオキサン)もしくは4量体(テトラオキサン)等の環状オリゴマーを原料として製造された、実質的にオキシメチレン単位からなるオキシメチレンホモポリマー及び上記原料と立体障害性ヒンダードフェノール系酸化防止剤10～500ppm添加されたエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ブタンジオール、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマール等の環状ホルマールとから製造された炭素数2～8のオキシアルキレン単位を0.1～20重量%含有するオキシメチレンコポリマーである。

【0052】また、分子鎖の分岐されたオキシメチレンコポリマー及びオキシメチレンの繰り返し単位を50重量%以上含む異種ポリマー単位を50重量%未満含むオキシメチレンブロックコポリマーも包含する。ポリアセタール樹脂の製造方法は、ホモポリマーとコポリマーでは異なるが、本願発明は何等制限するものではない。

【0053】本発明の熱可塑性樹脂組成物には更に酸化防止剤、ポリアミド、塩基性物質、耐候(光)安定剤、

離型剤の少なくとも1種を添加してもよい。酸化防止剤としては、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、n-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、

【0054】1, 4-ブタンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートメタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ- α -メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサビロ(5, 5)ウンデカン、N, N'-ビス-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)ブリビオニルヘキサメチレンジアミン、

【0055】N, N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス(2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。これらの酸化防止剤は1種類で用いても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良く何等制限するものではない。

【0056】ポリアミドとしては、ナイロン4, 6、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、ナイロン6, 12、ナイロン12等及びこれらの共重合体、例えば、ナイロン6/6, 6/6, 10、ナイロン6/6, 12等が挙げられる。また、アクリルアミド及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られるポリ- β -アラニン共重合体が挙げられる。これらのポリアミドは1種で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良く何等制限するものではない。

【0057】塩基性物質としては、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、無機酸塩、カルボン酸塩の1種以上である。具体的には、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、塩化カル

シウム、塩化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸カルシウム、ベヘン酸マグネシウム等である。これらの塩基性物質は1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。何等制限するものではない。

【0058】耐候(光)安定剤としては、ベンゾトリアゾール系若しくは蘿酸アニリド系紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の1種以上である。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0059】一方、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤はそれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0060】ヒンダードアミン系光安定剤としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン。

【0061】4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(シクロヘキシカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-カーボネット、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-オキサレート、ビス(2,

2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-マロネット、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-アジベート、

【0062】ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート。

【0063】1-(2-(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-4-(3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジノールと β , β , β' , β'' -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が挙げられる。上記ヒンダードアミン系光安定剤はそれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また紫外線吸収剤と組み合わせて用いてもよい。

【0064】離型剤としては、脂肪酸エステル、ポリアルキレングリコール、アミド基を有する脂肪族化合物から選ばれる1種以上である。脂肪酸エステルとしては、多価アルコールと脂肪酸からなる脂肪酸エステル化合物で、好ましくは10以上の炭素原子を含有する少なくとも1種の飽和または不飽和脂肪酸と2~6個の炭素原子を含有する多価アルコールから誘導されたものである。

【0065】脂肪酸エステル化合物を調整するのに使用する多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブロビレングリコールジブロビレングリコール、ブタンジオール、ベンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ベンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールの中から選ばれた1種以上である。

【0066】又脂肪酸としては、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラギン酸、ベヘニン酸。

リグノセリン酸、セロチニ酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸及びかかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

【0067】上記脂肪酸エステル化合物の内、好ましくはバルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルである。これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。何等制限するものではない。例えば、モノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。またほう酸等で水酸基が封鎖されていても良い。

【0068】好ましい脂肪酸エステル化合物を例示すると、グリセリンモノバルミテート、グリセリンジバルミテート、グリセリントリバルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノバルミテート、ペンタエリスリトールジバルミテート、ペンタエリスリトールトリバルミテート、ペンタエリスリトールテトラバルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート。

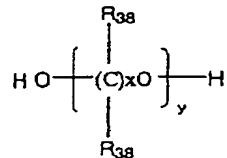
【0069】ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンジバルミテート、ソルビタントリバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート。

【0070】ソルビトールモノバルミテート、ソルビトールジバルミテート、ソルビトールトリバルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビト

ールトリベヘネートソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。また、ほう酸等で水酸基を封鎖した脂肪族エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸エステルのほう酸エステル（特開昭49-60762号）がある。これらの脂肪酸エステル化合物はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上の混合物であっても良い。ポリアルキレングリコールとしては、一般式（K）

【0071】

【化19】

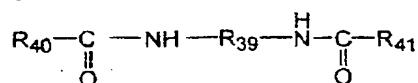


（式中、 R_{38} は水素、炭素数1～6のアルキル基、置換アルキル基、アリル基、置換アリル基より選ばれ、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい。 $x = 2 \sim 6$ 、 $y = 50 \sim 20000$ ）で表されるポリアルキレングリコールである。

【0072】具体的には、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、オキセバン等である。これらのアルキレンオキシドの重付加モル数は、50～20000の範囲である。これらのポリアルキレングリコールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。何等制限するものではない。アミド基を有する脂肪族化合物としては、一般式（L）

【0073】

【化20】



（式中、 R_{40} 、 R_{39} は炭素数1～30のアルキル基、 R_{41} は炭素数1～30のアルキレン基を表す）で表される脂肪族化合物である。

【0074】具体的には、例えばエチレンビスステアリルアミド、エチレンビスラウリルアミド、エチレンビスオレイルアミド、エチレンビスエルカ酸アミド等である。これらのアミド基を有する脂肪族化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を併用して用いてもよい。上記添加剤の添加量は熱可塑性樹脂がポリアセタール樹脂の場合、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.1～5.0重量部である。

【0075】また、纖維状、粒状の充填材及び顔料も添加できる。例えば充填材としては纖維状、粒状の無機物、有機物、具体的にはガラス纖維、セラミック纖維、

炭素繊維、ステンレス繊維、ポロン繊維、ケブラー繊維、炭化ケイ素繊維などの繊維状の充填剤であり、ウオラストナイト、マイカ、アスベスト、タルク、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ、窒化ホウ素、炭化ケイ素などの粒状充填材である。また、顔料としてはカーボンブラック、アセチレンブラック等の顔料である。これらの充填材、顔料はは1種以上用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよく、何等制限する物ではない。

【0076】これらの添加剤、充填材、顔料の添加形態は、本願の熱可塑性樹脂用添加剤と熱可塑性樹脂を溶融混練したあと添加するか、もしくは同時に溶融混練するか、いずれの方法でもよい。溶融混練する方法としては一般には押し出し機を用いる。この時の押し出し機温度*

表 1

記号	内 容
H D	M I 値 (190°C/10分) = 20 のポリエチレン樹脂
A B S	ステレンーアクリロニトリル共重合体とアクリロニトリルーブタジエン共重合ゴムとのブレンド物
P P E /H I P S	2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル 45 重量部 とポリブタジエンを 9 重量% 含有したゴム共性ポリスチレン 55 重量部 からなるポリフェニレンエーテル樹脂
P O M - C	トリオキサンと 1, 3-ジオキソランを共重合し、ポリマーの末端 安定化し、熱的に安定なポリアセタールコポリマー
P A - 6 6	アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの重締合によって得られた 6, 6-ナイロン
P E S	チレフタル酸とポリエチレングリコールとの重締合によって得られた ポリエステル樹脂
P C	ビスフェノールAとホスゲンとの反応によって得られたポリカーボネート樹脂

【0079】B) トリアジン誘導体

下記表2に示した。

【0080】

【表2】

表 2

記号	名称	粒径 (μm)
B-1	メラミン	4. 5
B-2	メラミン	8. 7
B-3	グアナミン	4. 2
B-4	ベンゾグアナミン	4. 3
B-5	アセトグアナミン	3. 4

*は、130~330°Cの範囲で、熱可塑性樹脂が押し出し加工可能な温度で適宜選択すればよい。押し出し機のスクリュータイプは1軸でも、また2軸であっても構わない。

【0077】

【発明の実施の形態】以下に実施例をもって更に詳細に本発明を説明する。尚、実施例中の%及び部は重量基準である。

A) 热可塑性樹脂

10 実施例で用いた熱可塑性樹脂を表1に示した。尚、本発明で言う熱可塑性樹脂は実施例で示した熱可塑性樹脂に限定するものではない。

【0078】

【表1】

【0081】C) ホルムアルデヒド発生体

下記表3に示した

【0082】

【表3】

表 3

記号	名称
C-1	バラホルムアルデヒド
C-2	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.5 重量%
C-3	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 0.9 重量%
C-4	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 2.8 重量%
C-5	ホルマリン水溶液 ホルムアルデヒド濃度 3.0 重量%

【0083】 D) トリアジン誘導体とホルムアルデヒド * 下記表4、5に示した。

発生体の混合条件と混合物

①ホルムアルデヒド発生体が粉体の場合

* 【表4】

表 4

記号	混合条件
D-1	ヘンシェル混合機の攪拌翼の回転数を460回転とし、トリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体を添加してから100秒間連続混合した。この時のヘンシェル混合機内部の温度を40℃に保った。
D-2	50℃のホルマリン水溶液にトリアジン誘導体を添加し、3分間攪拌した後室温まで降温し、スプレー乾燥によって水分を除去し、トリアジン誘導体とホルムアルデヒドとの混合物を得た。 pHは水酸化ナトリウム水溶液でpH=8に保った。
D-3	攪拌時間を30分にした以外はD-2の混合条件と同じにした。

【0085】

* * 【表5】

表 5

記号	熱可塑性樹脂用添加剤
X-1	メラミン(B-1)を700g、バラホルム(C-1)50gを5リットルの小型ヘンシェルに投入し、混合条件(D-1)で均一混合した
X-2	バラホルム(C-1)100gにした以外は上記(X-1)と同じ条件にて混合した
X-3	バラホルム(C-1)200gにした以外は上記(X-1)と同じ条件にて混合した
X-4	メラミン(B-2)を用いた以外は上記(X-2)と同じ条件にて均一混合した

【0086】 ②ホルムアルデヒド発生体が水溶液の場合

表4及び6に示した。

【0087】

【表6】

表 6

記号	熱可塑性樹脂用添加剤
X-5	ホルマリン水溶液 (C-5) 1kg にメラミン (B-1) 15g を添加し 混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-6	ホルマリン水溶液 (C-2) 100g にメラミン (B-1) 20g を添加し 混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-7	ホルマリン水溶液 (C-5) 100g にメラミン (B-1) 4.2g を添加し、混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-8	ホルマリン水溶液 (C-3) 100g にメラミン (B-1) 12.6g を添加し、混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-9	ホルマリン水溶液 (C-5) 100g にメラミン (B-1) 8.4g を添加し、混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-10	ホルマリン水溶液 (C-4) 100g にメラミン (B-1) 19g を添加し、混合条件 (D-2) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-11	ホルマリン水溶液 (C-5) 100g にメラミン (B-1) 8.4g を添加し、混合条件 (D-3) にてメラミンとホルムアルデヒドの混合物を得た
X-12	ホルマリン水溶液 (C-4) 100g にグアナミン (B-3) 25g を添加し、混合条件 (D-2) にて混合物を得た
X-13	ホルマリン水溶液 (C-4) 100g にベンゾグアナミン (B-4) 42g を添加し、混合条件 (D-2) にて混合物を得た
X-14	ホルマリン水溶液 (C-4) 100g にアセトグアナミン (B-5) 28g を添加し、混合条件 (D-2) にて混合物を得た

[0088] E. 热可塑性樹脂と热可塑性樹脂用添加剤 * 下記表7に示した。

の溶融混練条件

①ホルムアルデヒド発生体が粉体の場合

【0089】

* 【表7】

表 7

記号	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練物及びその条件
Y-1	熱可塑性樹脂 (POM-C) 100重量部に熱可塑性樹脂用添加剤 (X-1) 8.0重量部を添加し、2軸押し出し機を用いて溶融混練した。この時のシリンダー温度は190°C、溶融混練時間 (押し出し機内滞留時間) は120秒になるように吐出量で調整した。
Y-2	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ条件で溶融混練した。
Y-3	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-3) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ条件で溶融混練した。
Y-4	溶融混練時間 (押し出し機内滞留時間) が30秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-5	溶融混練時間 (押し出し機内滞留時間) が180秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-6	溶融混練時間 (押し出し機内滞留時間) が300秒になるように吐出量で調整した以外は、上記 (Y-2) と同じ方法によって溶融混練した。
Y-7	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-4) を用いた以外は上記 (Y-1) と同じ方法によって溶融混練した。

[0090] ②ホルムアルデヒド発生体が水溶液の場合

下記表8に示した。

【0091】

【表8】

表 8	
記号	熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融物及びその混練条件
Y-8	熱可塑性樹脂 (POM-C) 100 部に熱可塑性樹脂用添加剤 (X-6) 7. 4 部を添加し、2 軸混練機を用いて溶融混練した。この時のシリンダー温度は 190°C、溶融混練時間 (押出し機内部留時間) は 120 秒になるように吐出量で調整した。
Y-9	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-8) 7. 7 部を添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-10	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-10) 8. 0 部を添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-11	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-12) 8. 0 部を添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-12	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-13) 7. 7 部を添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。
Y-13	熱可塑性樹脂用添加剤 (X-14) 7. 9 部を添加した以外は上記 (Y-8) と同じ条件で溶融混練した。

10

20

30

表 10

数値	ブリードの程度
0	恒温室に 1 ヶ月間放置した成型品を手で触っても全く付着しない。
1	恒温室に 1 ヶ月間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。
2	恒温室に 3 週間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。 2 週間放置では付着しない
3	恒温室に 2 週間放置した成型品を手で触ると僅かに付着した。 1 週間放置では付着しない
4	恒温室に 1 週間放置した成型品を手で触ると白く付着した。 2 日間放置では付着しない

表 9

樹脂	シリンダー温度 (°C)	金型温度 (°C)
H D	210	40
A B S	220	70
P P E / H I P S	290	80
P O M - C	200	70
P A - 6 6	280	80
P E S	280	60
P C	300	90

【0094】(2) ブリード性

上記成形条件にて成形した後、23°Cで50%R・H 湿度の恒温室に放置し、成型品表面のブリード性を下記表 10 の基準に従って評価した。

【0095】

【表 10】

【0096】(3) 成形表面の凹部 (アバタ) 有無
上記成形条件にて成形した成型品表面を実体顕微鏡で観察し、表 11 の基準に従ってアバタの程度を評価した。
比較サンプルとして、添加剤無添加の成型品を用いた。

本評価はポリアセタール樹脂についてのみ行った。

【0097】

【表 11】

表 11

数値	アバタの程度
0	成型品表面に凹部が全く観察されない
1	成型品表面に最大径0.05~0.1mmの大きさで凹部が観察された
2	成型品表面に最大径0.1~0.2mmの大きさで凹部が観察された
3	成型品表面に最大径0.3~0.5mmの大きさで凹部が観察された
4	成型品表面に0.5mm以上の大ささで凹部が観察された

* [0098] G. 成形加工性 (モールドデボジット性)
押し出し機でペレット化した熱可塑性樹脂組成物を80°Cで5時間乾燥させた後、下記表12記載の条件で連続成形した。その後、金型面の状態を肉眼で観察し、表13記載の基準に従って評価した。本評価はポリアセタール樹脂についてのみ行った。

①成形条件

成型機：東洋機械金属（株）製

Ti-30G射出成型機 30トン

10 金型サイズ：成型品形状 2mm厚平板

その他の成形条件は下記表12に示した。

[0099]

* [表12]

表 12

樹脂	シリンダー温度 (°C)	金型温度 (°C)	成形サイクル (秒)	
			射出時間	冷却時間
POM-C	200	30	15	20

[0100] ②モールドデボジット性評価基準
評価基準を表13に示した。

※ [0101]

※ [表13]

表 13

数値	モールドデボジットの程度
0	10000ショット成形しても金型表面の汚れが確認できなかった。
1	5000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
2	1000ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
3	500ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた
4	100ショット成形すると金型表面にうっすらと付着しているのが認められた

[0102] H. 热可塑性樹脂中のトリアジン誘導体の分散性

押し出し機でペレット化した熱可塑性樹脂組成物を80°Cで5時間乾燥させた後、ウルトラミクロトームで80nmの超薄切片を切り出し、以下の装置で熱可塑性樹脂組成物中のトリアジン誘導体の分散性を観察し、下記表14に示した基準に従って評価した。

[0103]

[表14]

表 14

数値	ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散径
0	最大でも0.2μm以下の分散粒子径
1	分散粒子径が0.2~0.5μmの範囲
2	分散粒子径が0.5~1.0μmの範囲
3	1.0μm以上の分散粒子径

[0104] 装置：日本電子製 透過型電子顕微鏡

型番 JEM-100SX

倍率 10000倍

[0105] I. その他に使用した添加剤

①酸化防止剤

50 a-1: トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-

t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブロビオネート)

②ポリアミド

b-1: ナイロン6, 6粉碎品

粒径≤40 μm

③塩基性物質

c-1: ステアリン酸カルシウム

【0106】④耐候(光)安定剤

d-1: 2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

d-2: ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバケート

d-3: 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジノールとβ, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン)ジエタノールとの縮合物

【0107】⑤離型剤

e-1: グリセリンモノステアレート

e-2: ポリエチレングリコール(分子量6000)

e-3: エチレンビスステアリルアミド

【0108】

【実施例】

実施例1

表7に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-1)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した。熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤の溶融混練物(Y-1)の添加量は熱可塑性樹脂(POM-C)100重量部に対して、トリアジン誘導体が0.3重量部になる量とした。これをシリンダー温度200°Cに設定した2軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。その後、80°Cで5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表15に示した。

【0109】実施例2~6、比較例1

実施例1の熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-1)を表7に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-2~7)にかえた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表15に示した。

【0110】実施例7~12

実施例1の熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-1)を表8に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物(Y-8~13)にかえた以外は実施例1と同様の操作を行った。結果を表16に示した。

【0111】実施例13

表6に示した熱可塑性樹脂用添加剤(X-5)を熱可塑

性樹脂(POM-C)に添加した。熱可塑性樹脂用添加剤(X-5)の添加量は、熱可塑性樹脂(POM-C)100重量部に対して、トリアジン誘導体が0.3重量部になる量とした。これをシリンダー温度200°Cに設定した2軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。この時の溶融混練時間(押し出し機内滞留時間)は、120秒になるように吐出量で調整した。その後、80°Cで5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表17に示した。

【0112】実施例14、15、比較例2

実施例13の熱可塑性樹脂用添加剤(X-5)を表6に示した熱可塑性樹脂用添加剤(X-7、9)及び(X-11)にかえた以外は実施例13と同様の操作を行った。結果を表17に示した。

【0113】実施例16

表7に示した熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した。熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)の添加量は熱可塑性樹脂(POM-C)100重量部に対して、トリアジン誘導体含有量が0.005重量部になる量とした。これをシリンダー温度200°Cに設定した2軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。その後、80°Cで5時間乾燥し、表9~14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表18に示した。

【0114】実施例17

トリアジン誘導体含有量が0.05重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0115】実施例18

トリアジン誘導体含有量が0.1重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0116】実施例19

トリアジン誘導体含有量が1.0重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-2)を熱可塑性樹脂(POM-C)に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0117】実施例20

トリアジン誘導体含有量が2.0重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物(Y-

2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0118】実施例21

トリアジン誘導体含有量が30重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物 (Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0119】比較例3

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物 (Y-2) を添加していない熱可塑性樹脂 (POM-C) を用いた以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表18に示した。

【0120】比較例4

トリアジン誘導体含有量が40重量部になるように熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混合物 (Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した以外は実施例16と同様の操作を行った。結果を表16に示した。尚、実施例16～18及び比較例3については下記20条件にて耐熱性の評価を行った。結果を表18に示した。

①耐熱性評価条件

熱可塑性樹脂成形品を140°Cのギヤーオーブン内に20日間置き、その後、引っ張り強度を測定し、強度保持率を求めた。

【0121】実施例22

熱可塑性樹脂を表1に示したポリエチレン樹脂を用いた。このポリエチレン樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度210°Cに設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0122】実施例23

熱可塑性樹脂を表1に示したABS樹脂を用い、このABS樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度220°Cに設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0123】実施例24

熱可塑性樹脂を表1に示したPPE/HIPSを用い、このPPE/HIPS100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度300°C

に設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0124】実施例25

熱可塑性樹脂を表1に示したPA-66を用い、このPA-66 100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度280°Cに設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0125】実施例26

熱可塑性樹脂を表1に示したPESを用い、このPES 100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度280°Cに設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0126】実施例27

熱可塑性樹脂を表1に示したPCを用い、このPC 100重量部に対してトリアジン誘導体が20重量%になるように熱可塑性樹脂用添加剤 (X-2) を添加した。これをシリンダー温度300°Cに設定した2軸押し出し機によって120秒溶融混練し、ペレット化した。その後80°Cで5時間乾燥し、表9～11及び13に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性について評価を行った。結果を表19に示した。

【0127】実施例28

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した。溶融混練物 (Y-2) の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体含有量が0.3重量部とした。更に、酸化防止剤 (a-1) 0.3重量部、ポリアミド (b-1) 0.05重量部、離型剤 (e-1) 0.2重量部を添加した。これをシリンダー温度200°Cに設定した2軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。その後、80°Cで5時間乾燥し、表9～14に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表20に示した。

【0128】実施例29

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した。溶融混練物 (Y-2) の添加量は熱可塑性樹脂100重量部に対してトリアジン誘導体含有量が0.3重量部と

した。更に、ポリアミド (b-1) 0.05 重量部、離型剤 (e-3) 0.05 重量部、耐候剤 (d-1) 0.5 重量部、(d-2) 0.25 重量部を添加した。これをシリンダー温度 200°C に設定した 2 軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。その後、80°C で 5 時間乾燥し、表 9～14 に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表 20 に示した。

【0129】実施例 30

熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂用添加剤との溶融混練物 (Y-2) を熱可塑性樹脂 (POM-C) に添加した。溶融混練物 (Y-2) の添加量は熱可塑性樹脂 100 重量部に対してトリアジン誘導体含有量が 0.3 重量部とした。更に、ポリアミド (b-1) 0.05 重量部、離型剤 (e-3) 0.05 重量部、耐候剤 (d-1) 0.5 重量部、(d-2) 0.25 重量部、(d-3) 0.25 重量部、離型剤 (e-2) 1.0 重量部を添加した。これをシリンダー温度 200°C に設定した 2 軸押し出し機によって溶融混練し、ペレット化した。その後、80°C で 5 時間乾燥し、表 9～14 に示した方法に従って成形及び成形品表面外観性、成形加工性、ペレット中*

* のトリアジン誘導体粒子の分散性について評価を行った。結果を表 20 に示した。

【0130】実施例 31

塩基性物質 (c-1) 0.03 重量部を追加、添加した以外は実施例 28 と同様の操作を行った。結果を表 20 に示した。

【0131】実施例 32

塩基性物質 (c-1) 0.03 重量部を追加、添加した以外は実施例 29 と同様の操作を行った。結果を表 20 に示した。

【0132】実施例 33

塩基性物質 (c-1) 0.03 重量部を追加、添加した以外は実施例 30 と同様の操作を行った。結果を表 20 に示した。

【0133】表 15～表 20 から明らかなように、1 分子中に少なくとも 1 つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体とホルムアルデヒド発生体との混合物である熱可塑性樹脂用添加剤を用いることで、熱可塑性樹脂組成物の成形加工性と成形品の表面外観性を改良することが出来た。

【0134】

【表 15】

表 15

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混 合 条 件	成形品表面性		モールド デポジット 性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量 (部)				ブリード	アバタ		
実施例 1	POM-C	Y-1	B-1	0.3	X-1	10:1	D-1	1	0	1	0
実施例 2	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例 3	POM-C	Y-3	B-1	0.3	X-3	2.5:1	D-1	0	0	0	0
実施例 4	POM-C	Y-4	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例 5	POM-C	Y-5	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例 6	POM-C	Y-7	B-2	0.3	X-4	5:1	D-1	1	1	1	1
比較例 1	POM-C	Y-6	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	4	0	3

【0135】

【表 16】

表 16

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例 7	POM-C	Y-8	B-1	0.3	X-6	29:1	D-2	2	1	2	1
実施例 8	POM-C	Y-9	B-1	0.3	X-8	10:1	D-2	1	0	1	0
実施例 9	POM-C	Y-10	B-1	0.3	X-10	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 10	POM-C	Y-11	B-3	0.3	X-12	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 11	POM-C	Y-12	B-4	0.3	X-13	4.8:1	D-2	0	0	0	0
実施例 12	POM-C	Y-13	B-5	0.3	X-14	4.8:1	D-2	0	0	0	0

[0136]

* * [表17]

表 17

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例 13	POM-C	-	B-1	0.3	X-5	1:28	D-2	1	2	1	2
実施例 14	POM-C	-	B-1	0.3	X-7	1:10	D-2	0	1	0	1
実施例 15	POM-C	-	B-1	0.3	X-9	1:5	D-2	0	0	0	0
比較例 2	POM-C	-	B-1	0.3	X-11	1:5	D-3	0	4	0	3

[0137]

【表18】

表 18

	ベース	溶 融	混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤 (部)	混 合 モル比	成形品表面性		モールド デポジット性	トリアジン 誘導体 分散性	耐熱性 強度 保持率
				樹脂	種類			プリード	アバタ			
実施例16	POM-C	Y-2	B-1	0.005	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	72
実施例17	POM-C	Y-2	B-1	0.05	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	84
実施例18	POM-C	Y-2	B-1	0.1	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0	95
実施例19	POM-C	Y-2	B-1	1.0	X-2	5:1	D-1	0	0	1	0	
実施例20	POM-C	Y-2	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	2	0	
実施例21	POM-C	Y-2	B-1	3.0	X-2	5:1	D-1	2	1	3	1	
比較例3	POM-C	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	50
比較例4	POM-C	Y-2	B-1	4.0	X-2	5:1	D-1	4	4	4	3	

[0138]

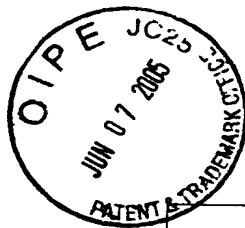
* * [表19]

表 19

	ベース	溶 融	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤 (部)	添加 剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混 合 条件	成形品表面性		モールド デポジッ ト性
			樹脂	種類					プリード	アバタ	
実施例22	HD	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	
実施例23	ABS	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	
実施例24	PPE/HIPS	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	
実施例25	PA-66	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	
実施例26	PES	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	
実施例27	PC	-	B-1	2.0	X-2	5:1	D-1	1	0	1	

[0139]

[表20]



(22)

41

特開平10-67942

42

表 20

	ベース 樹脂	溶融 混練物	トリアジン誘導体		樹脂用 添加剤	-NH ₂ /ホルム モル比	混合 条件	成形品表面性		モールド デポジット 性	トリアジン 誘導体 分散性
			種類	添加量(部)				ブリード	アバタ		
実施例28	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例29	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例30	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例31	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例32	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0
実施例33	POM-C	Y-2	B-1	0.3	X-2	5:1	D-1	0	0	0	0

【0140】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂用添加剤は、1分子中に少なくとも1つ以上のホルムアルデヒドと反応し得る含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の少なくとも1種と、バラホルムアルデヒド、ホルマリン水溶液か*

* から選ばれたホルムアルデヒド発生体との混合物である。
この熱可塑性樹脂用添加剤を熱可塑性樹脂に溶融混練することで、成形加工性と成形品の表面外観性を優れた熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永原 肇

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

OTHER: hole - punched over text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)